Physikalische Zeitschrift

Begründet von **E. Riecke** und **H. Th. Simon**

vereinigt mit dem

Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik

begründet von **Johannes Stark**

Herausgegeben von

Prof. Dr. Dr. h.c. **P. Debye**

unter Mitwirkung der

Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

NEUNUNDDREISSIGSTER JAHRGANG
1938

Mit 13 Tafeln

Verlag von S. Hirzel in Leipzig
1938

530.5
P 569
v. 37
WITHDRAWN
OBERLIN COLLEGE
LIBRARY

Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig
Printed in Germany

PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 1 — 1. Januar 1938 — Redaktionsschluß für Nr. 3 am 15. Januar 1938 — 39. Jahrgang

INHALT:

Abhandlungen:

C. Tingwaldt, Die Absorption der Kohlensäure im Gebiet der Bande $\lambda = 4{,}3\,\mu$ zwischen 300° und 1000° absolut. S. 1.

H. Ebert, Bestimmung der Wärmeausdehnung von einigen Aluminium- und Magnesiumlegierungen, sowie vom Rhodium. S. 6.

M. Kohler, Transversale und longitudinale Widerstandsänderung von zweiwertigen Metallen kubisch-raumzentrierter Kristallstruktur. S. 9.

K. Hogrebe, Die Depolarisation des molekularen Streulichtes von wässrigen Elektrolytlösungen. S. 23.

Berichte:

R. W. Pohl, Zusammenfassender Bericht über Elektronenleitung und photochemische Vorgänge in Alkalihalogenidkristallen. S. 36.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Winterhalbjahr 1937/38. S. 54.

Besprechungen:

Der neue Brockhaus. Allbuch in vier Bänden und einem Atlas. Bd. II: F–K. S. 55.

E. Schmidt, Einführung in die technische Thermodynamik. S. 56.

Nachrichten. S. 56.

ABHANDLUNGEN

Die Absorption der Kohlensäure im Gebiet der Bande $\lambda = 4{,}3\,\mu$ zwischen 300° und 1000° absolut

Von C. Tingwaldt

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

In einer früheren Arbeit sind von dem Verfasser[1]) Versuche mit dem Ziel beschrieben worden, die Absorption der Kohlensäure bei $\lambda = 2{,}7\,\mu$ in Abhängigkeit von Temperatur und Schichtdicke zu ermitteln. Hierbei kam es weniger darauf an, den genauen Absorptionsverlauf innerhalb dieser Bande festzulegen, als vielmehr auf eine möglichst sichere Bestimmung der Gesamtabsorption der Bande. Nach dem Kirchhoffschen Gesetz konnten dann die Energien angegeben werden, die in diesem Spektralgebiet von der erhitzten Kohlensäure ausgestrahlt werden. Hierdurch war es wenigstens im Gebiet der untersuchten Bande möglich, einen Vergleich mit den Rechnungen durchzuführen, die von Schack[2]) für die Wärmeübertragung durch Strahlung in technischen Feuerungen aufgestellt sind. Der Vergleich, der sich auf die Abhängigkeit der Emission von der Temperatur und der Schichtdicke reiner Kohlensäure unter Atmosphärendruck bezog, lieferte eine befriedigende Übereinstimmung der Ergebnisse.

In der vorliegenden Arbeit werden die früheren Versuche auf die Kohlensäurebande bei $4{,}3\,\mu$ ausgedehnt. Im Gegensatz zu früher wird indessen hier außer der Temperaturabhängigkeit der Absorption nicht die Abhängigkeit von der Schichtdicke, sondern von dem Partialdruck der Kohlensäure bei konstanter Schichtdicke untersucht. Zu dem Zweck wird die Absorption von Kohlensäure-Stickstoff-Gemischen konstanter Schichtdicke, die unter dem Druck einer Atmosphäre stehen, für das in Frage kommende Spektralgebiet bei einer Reihe von Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 1000° abs. experimentell bestimmt. Auch in dieser Arbeit ist nicht beabsichtigt, den feineren Absorptionsverlauf innerhalb der Bande zu ermitteln. Vielmehr kam es lediglich auf die gesamte Absorption innerhalb der Bande an. Außerdem ist neuerdings durch amerikanische Messungen[1]) die Feinzerlegung der Bande gelungen.

Anordnung

Die für diese Versuche gewählte Anordnung ist im Prinzip die gleiche wie bei den früheren Versuchen an der Bande $\lambda = 2{,}7\,\mu$. Wiederum sind die notwendigen Apparate in zwei großen, gasdicht verschlossenen Messingkästen *I* und *II* (Abb. 1) untergebracht, die eine Stickstoffatmosphäre enthalten. Gegenüber den Messungen im kurzwelligeren Spektrum muß jetzt darauf geachtet werden, daß sich möglichst wenig Quarzmedien im Strahlengang befinden,

1) C. Tingwaldt, Physik. Zeitschr. **35**, 715, 1934.
2) A. Schack, Zeitschr. f. techn. Phys. **5**, 267, 1924. Ferner A. Schack, Der industrielle Wärmeübergang, S. 217, Düsseldorf, Verlag Stabeisen m. b. H., 1929.

1) P. E. Martin und E. F. Barker, Phys. Rev. **41**, 291, 1932.

da Quarz bei $\lambda = 4{,}3\,\mu$ schon bei Zimmertemperatur stark absorbiert und die Absorption sich bei höheren Temperaturen noch erheblich verstärkt. Aus diesem Grunde wird für die Ver-

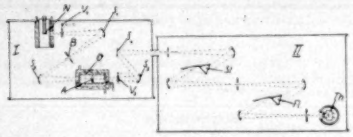


Abb. 1. Schema der Versuchsanordnung.

gleichslichtquelle an Stelle einer Wolfram-Wendellampe mit Quarzfenster ein Nernstbrenner gewählt. Der Nernststift wurde nach einem anderweitig beschriebenen Verfahren[1]) selbst hergestellt. Die Zündung erfolgt mit der Bunsenflamme. Um hierbei den großen Metallkasten I nicht zu öffnen, da ja dann kohlensäurehaltige Zimmerluft eindringt, wird der im Zimmer gezündete Brenner durch eine Art Schleuse in den Behälter I eingeführt. Zu diesem Zweck (Abb. 2) ist der Nernststift in einem

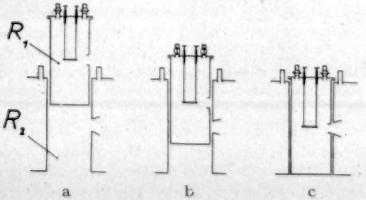


Abb. 2. Anordnung für die Einführung des Nernststabes in den Versuchsraum.

Rohr R_1 mit einer Aussparung für den Durchtritt der Strahlung angeordnet. Dieses Rohr paßt luftdicht in ein zweites, ebenfalls mit einer Aussparung versehenes Rohr R_2, welches fest mit der Wand des Metallkastens verbunden ist. Soll der Stift gezündet werden, so wird das Rohr R_1 so weit herausgezogen, daß der Nernststift frei ins Zimmer ragt, während der Kasten I durch den Boden von R_1 verschlossen bleibt (Lage *a*). Nach erfolgter Zündung wird R_1 so weit in den Kasten hineingeschoben (Lage *b*), daß der Nernststift in dem Rohr R_1 vollkommen abgeschlossen ist. In dieser Lage wird der geringe Rauminhalt von R_1 mit reinem Stickstoff ausgespült. Danach kann der Stift in die für die Versuche beibehaltene Endlage (*c*) geschoben werden.

1) C. Tingwaldt, Physik. Zeitschr. **36**, 627, 1935.

Das Absorptionsgefäß muß aus Quarz hergestellt werden, da für das Ultrarot durchlässigere Stoffe den Ofentemperaturen nicht standhalten. Es hat eine zylindrische Form und ist an der Ein- und der Austrittsstelle des Lichtes durch aufgeschmolzene Platten aus Quarzglas verschlossen. Die Dicke einer jeden Platte ist 0,65 mm, und der Abstand der beiden Platten voneinander beträgt 3,3 mm. Die hier mitgeteilten Versuchsergebnisse beziehen sich lediglich auf eine Schichtdicke dieser Größe. Die Absorptionskammer hat zwei Ansatzrohre aus Quarz, welche aus dem Metallbehälter I ins Zimmer führen und durch welche Kohlensäure in den Absorptionsraum geleitet bzw. die Absorptionskammer ausgepumpt werden kann.

In dem Metallkasten I befindet sich die Lichtquelle N, der Ofen O mit dem Absorptionsgefäß A sowie eine Reihe von Spiegeln, Blenden und Verschlußklappen. In dem Behälter II ist die Vorrichtung für die spektrale Zerlegung sowie der Strahlungsempfänger untergebracht. Das Licht des Nernstbrenners wird über dem Hohlspiegel S_1 nach dem Durchgang durch die Spaltblende B zu dem Hohlspiegel S_2 geleitet, durchsetzt das Absorptionsgefäß A im Ofen und gelangt dann über den Hohlspiegel S_3 und den Planspiegel S_4 nach dem Eintrittsspalt der Spektralanordnung. Um in dem Raum I Erwärmungen zu vermeiden, die zur Entstehung unkontrollierbarer Strahlung führen, befindet sich der Nernststift in einem wassergekühlten Messingrohr. Ebenso ist der Ofen von einem wasserumspülten Messinggefäß umgeben, das mit zwei gekühlten Diaphragmen für den Durchtritt der Strahlung versehen ist. Dicht vor der Nernstlampe ist eine Verschlußklappe V_1 und hinter dem Ofen eine Klappe V_2 angeordnet. Diese Klappen können von außen durch biegsame Rohransätze betätigt werden, die an dem Metallgefäß I gasdicht befestigt sind, so daß der Versuchsraum auch während der Handhabung der Klappen stets verschlossen bleibt.

In dem Metallbehälter II erfolgt zunächst eine spektrale Vorzerlegung der Strahlung durch ein Spiegelspektrometer mit Steinsalzprisma und sodann eine weitere Zerlegung durch ein zweites Spiegelspektrometer mit Flußspatprisma. Diese beiden Spektrometer sind so hintereinander aufgestellt, daß der Austrittsspalt des ersten mit dem Eintrittsspalt des zweiten Spektrometers zusammenfällt. Die Drehung der Prismen erfolgt wiederum von außen über biegsame Rohransätze, die gasdicht an den Behälter II angeschlossen sind.

Als Empfänger für die Strahlung wird an Stelle eines Vakuumthermoelementes wie bei den früheren Versuchen eine lineare Thermosäule *Th*

nach Moll gewählt. Sie befindet sich in einem luftdicht abgeschlossenen Messingzylinder. Die Strahlung tritt in diesen Behälter durch eine Aussparung der Zylinderwand, die durch eine Zylinderlinse aus Flußspat verschlossen ist. Die Zylinderlinse bewirkt eine Konzentrierung der auf die Lötstelle der Thermosäule auftreffenden Strahlungsenergie. Als Anzeigegerät dient ein Zernicke-Galvanometer Type Zc. Die Ausschläge dieses Galvanometers werden, wie in der früheren Arbeit beschrieben, durch eine lichtelektrische Verstärkeranordnung nach Barnes und Matossi[1]) noch vergrößert.

Für die Aufnahme eines Meßpunktes im Bereich der Bande werden zunächst vier Ablesungen gemacht, während das Absorptionsgefäß mit reinem Stickstoff gefüllt ist. Die Absorptionskammer wird dann ausgepumpt, mit dem zu untersuchenden Kohlensäure-Stickstoff-Gemisch gefüllt, und dann werden wieder vier Ablesungen gemacht. Am Schluß werden noch einmal die Galvanometerausschläge bei reiner Stickstoffüllung gemessen. Die weiter unten angegebenen Zahlenwerte sind im allgemeinen das Mittel mehrerer Meßreihen.

Wie schon in älteren Arbeiten[2]) ausführlich auseinandergesetzt ist, kann man die Absorption einer definierten Kohlensäureschicht bestimmter Temperatur nur dann sicher messen, wenn das Gas längs der ganzen Schichtdicke konstante Temperatur hat und wenn sich in dem Strahlengang keine weiteren kohlensäurehaltigen Schichten befinden. Die Temperaturkonstanz in dem Absorptionsgefäß bei einer Ofenrohrlänge von rund 40 cm ist sicher gewährleistet. Das Fehlen kälterer kohlensäurehaltiger Schichten im Strahlengang außerhalb des eigentlichen Absorptionsraumes ist für eine exakte Ausmessung der Bande $\lambda = 4{,}3\,\mu$ noch weit mehr erforderlich als für die Bande $\lambda = 2{,}7\,\mu$. Es ist daher hier ganz besonders darauf zu achten, daß die großen Metallbehälter frei von Zimmerluft und damit von störenden Kohlensäure- und Wasserdampfschichten sind. Zu dem Zweck werden die gasdicht abgeschlossenen Metallbehälter vor den eigentlichen Messungen gut mit reinem Stickstoff ausgespült. Dieser Stickstoff wird durch Verdampfen von flüssigem Stickstoff erhalten. Während der Beobachtungen bei höheren Temperaturen kann es eintreten, daß der Ofen, der ja keramische Massen enthält, Kohlensäure oder Wasserdampf abgibt. Hier ist so verfahren, daß der Ofen während des Durchspülens mit Stickstoff erst mehrere Stunden auf eine 100° höhere Temperatur gehalten ist, als die nachfolgenden Versuche erfordern. Die Beantwortung der Frage, ob sich wirklich noch kalte Kohlensäureschichten im Strahlengang befinden oder nicht, wird dadurch erschwert, daß das Quarzglas, aus dem die Fenster des Absorptionsgefäßes bestehen, an den Stellen der Kohlensäureabsorption ebenfalls Absorptionsgebiete aufweist. In Abb. 3 sind die Galvanometerausschläge als Funktion der Wellenlänge aufgetragen, die bei kohlensäurefreiem

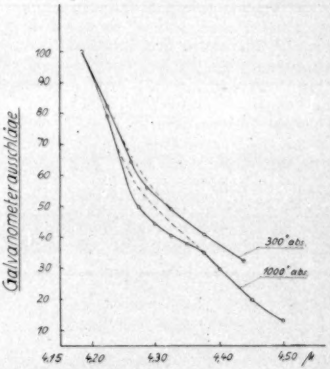


Abb. 3. Galvanometerausschläge als Funktion der Wellenlänge bei kohlensäurefreiem Absorptionsgefäß.

Absorptionsgefäß für die Temperaturen 300° und 1000° abs. erhalten sind. Der erste Ausschlag ist in beiden Fällen willkürlich = 100 gesetzt. Man erkennt in der Kurve für Zimmertemperatur einen Knick kurz vor $4{,}3\,\mu$. Deutet man diese Stelle als hervorgerufen durch Absorption restlicher Kohlensäureschichten, so hat man für die zahlenmäßige Bestimmung der Absorption die Kurve an der Knickstelle durch den gestrichelt gezeichneten Linienzug zu überbrücken. Man erhält für den Maximalbetrag der Absorption rund 0,05. Nun zeigt sich aber auch nach längerem Ausspülen mit Stickstoff keine Änderung des Kurvenverlaufes. Die Knickstelle wird also nicht durch Absorption restlicher Kohlensäure hervorgerufen, sondern durch die Absorption im Quarz selbst. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit Beobachtungen, die Schmidt[1]) über die Durchlässigkeit von Quarzglas anstellte. Bei der Ofentemperatur 1000° abs. sind die Ausschläge beträchtlich kleiner als bei Zimmertemperatur. Das kommt in Abb. 3 nicht so stark zur Geltung, weil hier durch Multiplikation mit einem geeigneten Faktor die Ausschläge für die kleinste Wellenlänge gleich groß gesetzt sind.

1) R. B. Barnes und F. Matossi, Zeitschr. f. Phys. **76**, 24, 1932.
2) H. Schmidt, Ann. d. Phys. **42**, 415, 1913.

1) H. Schmidt, Ann. d. Phys. **42**, 434, 1913

Da auch bei 1000° abs. nach verschieden langem Ausspülen stets dieselbe Kurvenform erhalten ist, muß angenommen werden, daß auch hier die Einsattelung der Kurve durch die Absorption des Quarzglases hervorgebracht wird, die sich bei höheren Temperaturen deutlich von derjenigen bei Zimmertemperatur unterscheidet.

Ergebnisse

In der beschriebenen Anordnung ist nun der Absorptionsverlauf innerhalb der Bande $\lambda = 4{,}3\,\mu$ für reine Kohlensäure und für Gemische unter Atmosphärendruck bei den Temperaturen 300°, 500°, 700°, 800° und 1000° abs. ermittelt. Bei jeder dieser Temperaturen werden mindestens zwei verschiedene Gasgemische untersucht, wobei das Verhältnis des Partialdruckes p_{CO_2} der Kohlensäure zu dem Gesamtdruck $p = p_{CO_2} + p_{N_2}$, also die Größe $c = \frac{p_{CO_2}}{p}$, in der Nähe von 0,6 bzw. 0,3 liegt. In Abb. 4 sind Kurven für reine Kohlensäure bei Atmosphärendruck wiedergegeben.

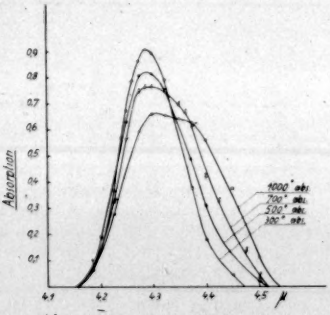


Abb. 4. Absorption reiner Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen.

Wie man bei der relativ großen Spaltbreite von 0,06 μ von vornherein erwarten muß, läßt sich aus diesen Kurven auch nicht die Andeutung einer Dublettstruktur erkennen. Lediglich die bekannte Verbreiterung der Banden bei Temperaturerhöhung und die Verschiebung des Maximalwertes nach größeren Wellenlängen sind deutlich sichtbar. Die Abnahme der Absolutbeträge der Absorption bei höheren Temperaturen ist natürlich der Dichteabnahme des Gases zuzuschreiben. In Abb. 5 sind die bei Zimmertemperatur für drei verschiedene Gemische ermittelten Kurven aufgetragen.

Um die gesamte Emission der Bande zu berechnen, werden nach dem Kirchhoffschen Gesetz die für die verschiedenen Wellenlängen beobachteten Absorptionen mit den Intensitätswerten gleicher Wellenlänge eines schwarzen Körpers der nämlichen Temperatur multipliziert und die erhaltenen Produkte über den Bereich

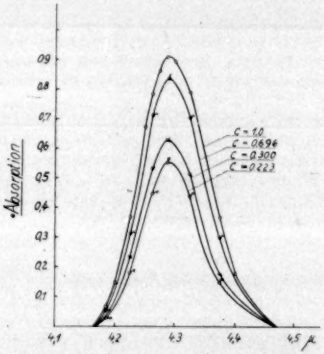


Abb. 5. Absorption von Kohlensäure-Stickstoffgemischen bei Zimmertemperatur.

der Bande integriert. Die so erhaltene Zahl, dividiert durch die Gesamtemission des schwarzen Körpers gleicher Temperatur, liefert dann das Gesamtemissionsvermögen ε der Kohlensäureschicht für diese Bande. Das auf diese Weise bestimmte Emissionsvermögen ist unabhängig von der Auflösungskraft der Spektralapparate, mit welchen der Absorptionsverlauf ermittelt ist.

Die aus sämtlichen Beobachtungsdaten berechneten Emissionswerte sind in der folgenden Zahlentafel I zusammengestellt, die das eigentliche Ergebnis der Arbeit enthält.

Aus diesen Zahlen lassen sich durch graphischen Ausgleich die in Zahlentafel II mitgeteilten Emissionswerte angeben, die sich auf den Gesamtdruck $p = 760$ mm Quecksilber beziehen. Diese Werte ermöglichen einen Vergleich mit den Schackschen Rechnungen. Schack hat aus den ihm vorliegenden Daten die Gesamtemission einer unendlich starken Kohlensäureschicht in dem Gebiet der drei Hauptbanden berechnet und hat außerdem ein Gesetz angegeben, nach welchem die Emission jeder Bande von der Schichtdicke l und der Konzentration c abhängt, wenn die Gase unter dem konstanten Druck einer Atmosphäre stehen. Die Voraussetzung des konstanten Druckes ist dabei wichtig, da man schon aus älteren Messungen weiß, daß das Beersche Gesetz nur gelten kann, wenn der Gesamtdruck konstant ist. Bezogen auf das Emissionsvermögen ε lautet die von Schack angegebene Formel:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{1 - e^{-a \cdot c \cdot l}}{a \cdot c \cdot l}\right).$$

Zahlentafel I

Zimmertemperatur						
	$p = 752$	478	750	750	757	757 mm QS.
	$c = 1$	1	1	0,696	0,300	0,223
	$10^2 \cdot \varepsilon = 1{,}013$	0,762	1,022	0,898	0,655	0,548
$T = 500°$ abs.	$p = 749$	758	758	745	—	— mm QS.
	$c = 1$	1	0,668	0,347	—	—
	$10^2 \cdot \varepsilon = 1{,}228$	1,249	1,013	0,746	—	—
$T = 700°$ abs.	$p = 745$	751	753	—	—	— mm QS.
	$c = 1$	0,653	0,354	—	—	—
	$10^2 \cdot \varepsilon = 2{,}282$	1,806	1,223	—	—	—
$T = 800°$ abs.	$p = 760$	752	764	764	—	— mm QS.
	$c = 1$	1	0,655	0,256	—	—
	$10^2 \cdot \varepsilon = 2{,}534$	2,500	1,959	1,058	—	—
$T = 1000°$ abs.	$p = 756$	752	742	—	—	— mm QS.
	$c = 1$	0,631	0,362	—	—	—
	$10^2 \cdot \varepsilon = 2{,}318$	1,745	1,169	—	—	—

Zahlentafel II

$T°$ abs.	$c = 1$	0,9	0,7	0,5	0,3
300	$1{,}02 \cdot 10^{-3}$	$0{,}99 \cdot 10^{-3}$	$0{,}91 \cdot 10^{-3}$	$0{,}81 \cdot 10^{-3}$	$0{,}65 \cdot 10^{-3}$
500	$1{,}24 \cdot 10^{-2}$	$1{,}18 \cdot 10^{-2}$	$1{,}05 \cdot 10^{-2}$	$0{,}89 \cdot 10^{-2}$	$0{,}70 \cdot 10^{-2}$
700	2,30	2,17	1,89	1,55	1,08
800	2,53	2,38	2,03	1,63	1,17
1000	2,32	2,20	1,89	1,49	1,05

Hier bedeutet ε das Emissionsvermögen einer Gasschicht der Dicke l cm und der Konzentration c und ε_∞ das Emissionsvermögen der unendlich starken Schicht. Die Konstante a nimmt für die Bande $\lambda = 4{,}3\,\mu$ den Wert 18 an. Die nach den Daten von Schack für reine Kohlensäure der Schichtdicke 0,33 cm berechneten Emissionsvermögen mögen nun denen gegenübergestellt werden, die in dieser Arbeit ermittelt sind.

Zahlentafel III

$T°$ abs.	ε (gemessen)	ε (Schack)
500	0,0124	0,019
600	(0,0182)[1]	0,026
700	0,0230	0,030
800	0,0253	0,032
900	(0,0252)[1]	0,032
1000	0,0232	0,031

Übereinstimmung besteht hier in keinem Fall. Dagegen zeigt die Abhängigkeit des Emissionsvermögens von der Konzentration c bei Zimmertemperatur eine recht genaue Übereinstimmung mit der von Schack angegebenen Formel. Dies ist aus Abb. 6 zu ersehen, wo die Kreise die Beobachtungspunkte darstellen, während die ausgezeichnete Kurve den relativen Verlauf des Ausdrucks $1 - \frac{1 - e^{-18 \cdot c \cdot l}}{18 \cdot c \cdot l}$ wiedergibt. Mit einem Kreuz ist ein Beobachtungspunkt für reine Kohlensäure bei einem Druck 478 mm Quecksilber dargestellt. Da hier der Gesamtdruck von einer Atmosphäre abweicht, ist die Voraussetzung für das Beersche Gesetz nicht erfüllt und der Punkt liegt weit außerhalb der Kurve.

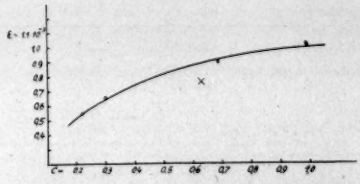


Abb. 6. Emissionsvermögen von Kohlensäure-Stickstoffgemischen bei Zimmertemperatur als Funktion der Kohlensäurekonzentration.

In diesem Zusammenhang ist eine Arbeit von Wimmer[1]) zu erwähnen, der Gemische von Kohlensäure mit inerten Gasen im Spektralgebiet bei $4{,}3\,\mu$ untersucht hat. Leider ist ein Vergleich mit den hier mitgeteilten Ergebnissen nicht möglich, da Wimmer die Beobachtungen

1) Die eingeklammerten Zahlen sind durch Interpolation erhalten.

1) M. Wimmer, Ann. d. Phys. **81**, 1091, 1926.

nur bis zu einem Gesamtdruck von 670 mm Quecksilber ausgedehnt hat.

In höheren Temperaturen zeigt die funktionale Abhängigkeit des Emissionsvermögens von der Kohlensäurekonzentration des Gemisches systematische Abweichungen gegenüber der obigen Formel, wenn man den Zahlenwert a nach Schack temperaturunabhängig = 18 setzt. Man kann aber Übereinstimmung erzielen, wenn man a als abhängig von der Temperatur ansieht. Zum Beispiel lassen sich die bei 1000° abs. und bei verschiedenen Konzentrationen ausgeführten Messungen gut durch eine mit $1 - \frac{1 - e^{-6 \cdot c \cdot l}}{6 \cdot c \cdot l}$ proportionale Kurve, für die also $a = 6$ ist, darstellen. Auch für die übrigen Temperaturen lassen sich die Werte a so bestimmen, daß die für verschiedene Konzentrationen mitgeteilten Meßwerte sich dem relativen Verlauf der Funktion $1 - \frac{1 - e^{-a \cdot c \cdot l}}{a \cdot c \cdot l}$ möglichst gut anschließen. Berechnet man aus den so erhaltenen Funktionen und aus den Beobachtungsergebnissen die Größen ε_∞, so sind die prozentischen Abweichungen gegenüber den von Schack angegebenen Werten ε_∞, wie Zahlentafel IV zeigt, nicht mehr so groß wie in Zahlentafel III.

Zahlentafel IV

$T°$ abs.	a	ε_∞	ε_∞ (nach Schack)
300	18	$1{,}21 \cdot 10^{-2}$	—
500	11	$1{,}70 \cdot 10^{-2}$	$2{,}3 \cdot 10^{-2}$
700	7.5	3,66	3,64
800	7	4,14	3,85
1000	6	4,01	3,75

Abgesehen von dem Wert für $T = 500°$ abs. kann man die Übereinstimmung wohl als befriedigend ansehen, zumal den Angaben ε_∞ von Schack keine große Genauigkeit zukommt.

Bei dem Aufbau der Versuchsanordnung und bei den Messungen hat der technische Angestellte Herr Schings wertvolle Hilfe geleistet.

Zusammenfassung

Eine Versuchsanordnung wird beschrieben, mit welcher die spektrale Absorption von reiner Kohlensäure und von Kohlensäure-Stickstoff-Gemischen für die Bande $\lambda = 4{,}3\ \mu$ in Abhängigkeit von der Temperatur von 300° bis 1000° abs. gemessen wird. Es ist dafür gesorgt, daß sich im Strahlengang außerhalb des Absorptionsgefäßes keine Spuren von Kohlensäure der Zimmerluft befinden. Unter Anwendung des Kirchhoffschen Satzes wird aus den Beobachtungswerten das Emissionsvermögen der ganzen Bande bestimmt, d. h. die von der ganzen Bande ausgestrahlte Energie im Verhältnis zur Gesamtstrahlung des schwarzen Körpers gleicher Temperatur. Diese Daten ermöglichen es, einige von Schack für die Wärmeübertragung durch Strahlung in Feuerungen aufgestellte Rechnungen zu prüfen. Dabei ergeben sich große Unterschiede. Wird aber das von Schack angegebene Gesetz über die Abhängigkeit der Emission von der Schichtdicke und der Konzentration den hier mitgeteilten Beobachtungen angepaßt, dann liefert der Vergleich befriedigende Ergebnisse.

Berlin-Charlottenburg, Oktober 1937.

(Eingegangen 15. Oktober 1937)

Bestimmung der Wärmeausdehnung von einigen Aluminium- und Magnesiumlegierungen, sowie vom Rhodium[1]

Von H. Ebert

Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt

Nachdem die Wärmeausdehnung des Quarzglases interferometrisch absolut bestimmt worden war[2]) und nachdem sich seine Ausdehnung als sehr klein herausgestellt hatte, war es eine folgerichtige Entwicklung, in der Meßtechnik der Wärmeausdehnung nunmehr die Ausdehnung anderer, insonderheit fester Stoffe durch Vergleich mit Quarzglas zu bestimmen. Dazu hat sich das von Henaing[3]) erprobte mittelbare (Vergleichs-) Verfahren als besonders geeignet erwiesen. Der Form des Versuchskörpers kann das Gerät weitgehendst angepaßt werden; indes ist es zweckmäßig, die Stücke nicht zu kurz (oberhalb 10 cm) und nicht zu dick (entsprechend der Wärmeleitfähigkeit) zu wählen. Dieses Verfahren ist häufig angewendet worden und hat in seiner Durchführung vielerlei Wandlungen erfahren. Es besteht im wesentlichen darin, daß der Versuchsstab in ein Quarzrohr eingebaut wird und auf dem Stab ein Taster, ebenfalls aus Quarz, steht, dessen Bewegungen infolge der verschiedenen Ausdehnungen von Rohr und Stab bei Temperaturänderung gegenüber dem Quarzrohr mittels Hilfsskalen auf Rohr und

1) Zu den Versuchen und zum Aufbau der Apparate wurden der Technische Sekretär Lautsch und der Technische Angestellte Gutzke hinzugezogen.

2) K. Scheel, Wiss. Abh. d. PTR. **4**, 60, 1904; Verh. d. Dt. Phys. Ges. **9**, 23, 1907; Zeitschr. f. Instrkd. **38**, 98, 1918; K. Scheel und W. Heuse, Verh. d. Dt. Phys. Ges. **16**, 1, 1914; W. Sonder und P. Hidnert, Sc. Pap. B. of Stand., Nr. 524, 1926.

3) F. Henning, Ann. d. Phys. (4) **22**, 631, 1907.

Taster sowie Mikroskop mit Fadenmikrometer gemessen wird.

In dieser Anordnung, die zwar eine längere Ablesedauer und eine umfangreiche Berechnung verlangt, eignet sich das Gerät für Messungen bei Temperaturen bis herab zu den tiefsten Werten. Zur Bestimmung der Wärmeausdehnung einiger fester Stoffe bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs wurde das Gerät in ein passendes Glasrohr gesetzt, das in der Höhe der Skalen ein eingeschmolzenes, planparalleles Fenster hatte[1]). Wird das Ganze evakuiert, mit gasförmigem Wasserstoff (Unterdruck) gefüllt und zugeschmolzen, so ist das Gerät für die eigentliche Messung hergerichtet.

Für viele Beobachtungen läßt sich das Gerät in seiner Handhabung noch vereinfachen[2]): Das Quarzrohr (siehe Abb. 1) wird am oberen Ende senkrecht zur Achse abgesprengt und erhält ein Traggerüst, das zu unterst aus einem metallenen Querbalken (etwa aus Aluminium oder einer leichten Aluminiumlegierung) besteht. Die beiden zur Achse parallelen Streben rechts und links sind aus Quarzglas und tragen den zweiten Metallquerbalken, in dessen Schlitz eine Meßuhr gehalten wird. Diese ruht mit ihrem Taster auf dem nunmehr plan hergerichteten Ende des inneren Quarzrohres oder -stabes, der seinerseits die Bewegung des Versuchsstabes im Innern des weiteren Quarzrohres infolge Temperaturänderung abtastet. Auf diese Weise läßt sich nach vorheriger Prüfung der Meßuhr die Wärmeausdehnung, z. B. der festen Körper, bequem und schnell messen, da die Ablesungen in Kürze ausgewertet sind und die früher notwendige Rechenarbeit erspart bleibt. Für Messungen unterhalb — 190° würde allerdings die frühere Form empfehlenswerter sein, obwohl grundsätzlich auch bei einem Einbau in eine Wasserstoffatmosphäre eine ähnlich vereinfachte Ablesevorrichtung in passender Form angebracht werden kann.

Weiter ist des öfteren die Anordnung des Versuchsstabes zwischen zwei Spitzen (eine untere, im Vergleichsquarzrohr eingeschmolzen, und eine obere, das spitze Ende des Tasters aus Quarz) erörtert worden. Insbesondere wurde darauf hingewiesen, daß bei der geringen Fläche der Spitzen der Meßdruck sehr beträchtlich werden kann. Dieser Hinweis ist bei der Verwendung einer Meßuhr um so mehr zu beachten, als dann durch die zusätzliche Belastung eine Erhöhung des Meßdruckes eintritt. Um aber diesen Einwand praktisch auszuschalten, wird eine Entlastungsvorrichtung (*E*) angebracht (siehe Abb. 1). Am unteren Metallquerbalken ist ein Aluminiumsteg mit einem kurzen seitlichen Arm befestigt. An diesem befindet sich ein ungleicharmiger winkliger Hebel (*H*), auf dessen kurzen Hebelarm ein im Ring *S* geführter, beweglicher Stift (*St*) drückt. Das obere Ende dieses Stiftes ist dollenförmig ausgebildet und trägt mittels einer Halterung (*B*) den Quarztaster (*QT*). Sind die Endflächen des Versuchsstabes genügend

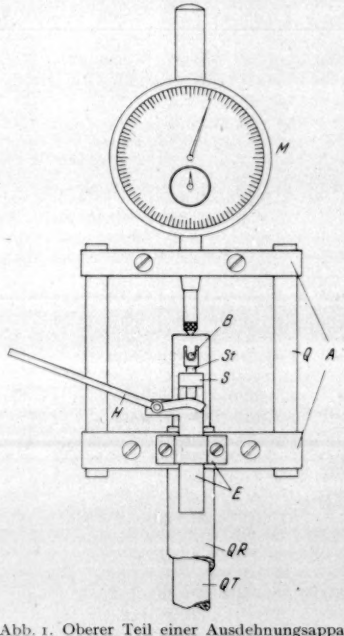


Abb. 1. Oberer Teil einer Ausdehnungsapparatur (Rohmethode).
QR Quarzrohr. *QT* Quarztaster. *Q* Quarzstreben. *A* Querbalken aus Aluminium. *M* Meßuhr. *E* Entlastungsvorrichtung mit: *H* ungleicharmiger winkliger Hebel, *S* Führung für *SA*, *B* Haltestift.

sorgfältig geschliffen und der Versuchsstab unverrückbar eingebaut, so kann durch Betätigen und Festmachen der Entlastungsvorrichtung der Versuchsstab während des Erwärmens völlig entlastet werden. Es wird dann nur im Augenblick der Ablesung — wenn die gewünschte Temperatur sich eingestellt hat — durch vorsichtiges, mehrmaliges Abtasten die Einstellung der Meßuhr bestimmt.

In vielen Fällen hat sich gezeigt, daß im wesentlichen die Bedenken eines zu hohen Meßdruckes fortfallen, solange die Erweichungs-

1) H. Ebert, Zeitschr. f. Phys. **47**, 712, 1928.
2) H. Ebert, Glastechn. Ber. **13**, 75, 1935.

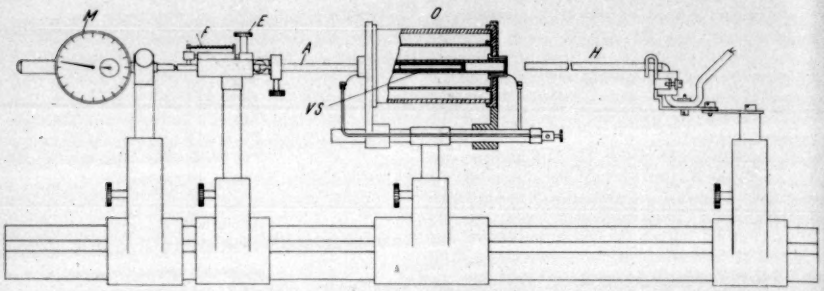


Abb. 2. Ausdehnungsapparatur für sehr hohe Temperaturen. (Vergleichsverfahren.)
A = Vergleichsteil, E = Exzenter, F = Feder, H = Heizpatrone zum Anheizen, M = Meßuhr, O = Ofen aus Nernstscher Masse, VS = Versuchsstab.

grenze des Versuchsstabes noch nicht erreicht ist. Will man völlig sicher gehen, so legt man zwischen Tastspitzen und Versuchsstab plangeschliffene Quarzplatten. Bei Untersuchungen im Transformationsbereich der Gläser aber – die Versuche wurden an Bernstein durchgeführt – ist die völlige Entlastung wünschenswert und durch die vorgeschlagene Vorrichtung befriedigend gelöst. Alsdann ist dem Meßverfahren erst eine Grenze gesetzt, wenn der Stab durch seine eigene Schwere in sich zusammensinkt.

Weitere Untersuchungen sind an Aluminium- und Magnesiumlegierungen durchgeführt worden. Wenn auch im allgemeinen die Entlastungsvorrichtung nicht nötig gewesen wäre, so ist sie bei diesen Beobachtungen dennoch verwendet worden. Untersucht wurden die Legierungen Duraluminium, Elektron, Lautal, *BS*-Seewasser und Magnewin bis zu Temperaturen von etwa 500° C. Die erhaltenen Werte sind in folgender Zahlentafel zusammengestellt.

Zahlentafel I

Al- und *Mg*-Legierungen, lineare Ausdehnung in mm/m zwischen 0 und t°C

t°C	Duraluminium	Elektron	Magnewin	*BS*-Seewasser	Lautal
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
50	1,10	1,25	1,25	1,15	1,10
100	2,30	2,60	2,55	2,40	2,30
200	4,90	5,45	5,45	5,10	4,90
300	7,80	8,50	8,55	8,05	7,75
400	—	11,80	11,85	11,10	10,70
450	—	—	—	12,75	—
500	—	15,30	—	—	—

In der beschriebenen Anordnung kann in der Reichsanstalt die Ausdehnung von Stäben von tiefsten Temperaturen bis etwa 800° C bestimmt werden.

Für Ausdehnungsmessungen zwischen 20 und 1050° (bzw. 1100) ist von der Reichsanstalt eine Versuchseinrichtung nach Chevenard[1]) beschafft worden, bei der ebenfalls im Vergleich zu Quarzglas gemessen wird; die Versuchsstäbe sind etwa 5 cm lang. Für die Ausdehnungsbestimmung des Rhodiums[2]), das zur Zeit technisch an Bedeutung gewonnen hat (Rhodiumüberzüge)[3]), ist zunächst dieser Apparat benutzt worden. Die erhaltenen Werte sind in Zahlentafel III mit enthalten.

Frühere[4]) Messungen der Wärmeausdehnung von Rhodium, die sich auf das Temperaturgebiet von – 190° bis + 50° erstrecken, ergaben, bis auf eine Ausnahme (Swanger), für das Gebiet bei 50° die gleichen Werte.

Der Anwendbarkeit der aus Quarzglas hergestellten Ausdehnungsgeräte ist durch den Werkstoff eine natürliche Grenze gesetzt. Es ist daher für Temperaturen oberhalb 1000° ein anderer Vergleichsstoff verwendet worden, und zwar zunächst Sinterkorund. Das Ausdehnungsmeßgerät ist horizontal gelegt worden (siehe Abb. 2). Die eingebaute Feder F und die der Meßuhr sorgen für eindeutige Lage des Stabes. Während der Erhitzung kann die Apparatur durch den Exzenter (E) entlastet werden. Zur Bestimmung der Temperatur mit einem optischen Pyrometer ist eine Öffnung am Rohr aus Sinterkorund etwa in der Mitte des Versuchsstabes

1) P. Oberhoffer und L. Daweke, Stahl u. Eisen **43**, 242, 1923.

2) Für die Überlassung eines Rhodiumstabes wird der Firma W. C. Heraeus, Hanau, bestens gedankt.

3) O. Brunck, Chem. Ztg. **61**, 433, 1927.

4) H. Fizeau, Pogg. Ann. **138**, 26, 1869; S. Valentiner und F. Wallot, Ann. d. Phys. (4) **46**, 837, 1915; W. H. Swanger, Bur. of Stand. Journ. of Res. **3**, 1029, 1929; P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. **67**, 345, 1932.

angebracht. Zur Erzeugung der Temperaturen über 1000° wurde ein Ofen aus Nernstscher Masse verwendet, wie ihn Tingwaldt[1]) beschrieben hat. Für den als Vergleichsstoff verwendeten Sinterkorund ist bereits durch Ebert und Tingwaldt der Ausdehnungskoeffizient ermittelt worden[2]). Dieser wurde jedoch noch einmal nach der Komparatormethode gemessen, da der Werkstoff aus einer anderen Bezugsquelle stammte. Die neu ermittelten Werte für die Ausdehnung liegen ein wenig niedriger als die früheren. Die früher bei etwa 1000° gefundene Unregelmäßigkeit war auch dieses Mal wieder angedeutet; da diese jedoch innerhalb der Unsicherheit von 0,1 mm/m liegt, ist sie nicht weiter beachtet worden. Für die Ausdehnung des Sinterkorunds wurden folgende Werte benutzt:

Zahlentafel II

Ausdehnung von Sinterkorund zwischen 0 und t°C in mm/m

t	mm/m	t	mm/m	t	mm/m
0	0,00	600	4,45	1300	11,15
20	0,10	700	5,30	1400	12,15
100	0,65	800	6,20	1500	13,15
200	1,30	900	7,15	1600	14,15
300	2,00	1000	8,15	1700	15,15
400	2,75	1100	9,15		
500	3,60	1200	10,15		

Nach Herstellung dieser Ausdehnungsmeßvorrichtung aus Sinterkorund wurde sie in einem Ofen aus Nernstscher Masse, der für Temperaturen bis etwa 2500° C geeignet war, gealtert. Alsdann wurde als Versuchsstab ein solcher aus Sinterkorund eingebaut und mit ihm eine Messung im Temperaturbereich von 1000° bis 1600° C durchgeführt, um zu prüfen, ob — wie es theoretisch notwendig wäre — die Meßuhr keinerlei Einstellungsänderungen bei Temperaturänderung zeigte. Die Zeigerstellung der Meßuhr änderte sich bei einem derartigen Probeversuch nur unwesentlich (etwa 3–4 μ), eine Änderung, die als Berichtigung berücksichtigt wurde und etwa durch unregelmäßige Temperaturverteilung zwischen Taster und Rohr erklärt werden kann. Mit der so hergerichteten Apparatur ist die Ausdehnung des Rhodiums bis 1500° C gemessen worden. Die gefundenen Werte sind in Zahlentafel III aufgeführt.

Die hier mitgeteilten Ausdehnungswerte der Aluminium- und Magnesiumlegierungen sowie des Rhodiums zeigen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur keinerlei Besonderheiten. Wie stets, so konnten auch hier die ersten Erhitzungskurven nicht verwendet werden, da erst nach einmaliger Erhitzung auf die Versuchshöchsttemperatur der Ausgangsnullpunkt wieder erreicht wurde.

Zahlentafel III

Lineare Ausdehnung von Rhodium in mm/m zwischen 0 und t°C

t	mm/m	t	mm/m	t	mm/m
0	0,00	500	4,90	1100	12,1
50	0,40	600	6,00	1200	13,5
100	0,85	700	7,10	1300	15,0
200	1,80	800	8,25	1400	16,5
300	2,80	900	9,50	1500	18,1
400	3,85	1000	10,80		

Berlin-Charlottenburg, 12. Oktober 1937

(Eingegangen 23. Oktober 1937)

1) C. Tingwaldt, Physik. Zeitschr. **36**, 627, 1935.

2) H. Ebert und C. Tingwaldt, Physik. Zeitschrift **37**, 471, 1936.

Transversale und longitudinale Widerstandsänderung von zweiwertigen Metallen kubisch-raumzentrierter Kristallstruktur

Von Max Kohler

Einleitung

In der Elektronentheorie der Metalle ließ sich die Größe der transversalen Änderung und das Auftreten einer longitudinalen Änderung des elektrischen Widerstandes im Magnetfeld nicht erklären, solange man mit der Vorstellung des freien Elektronengases arbeitete. Erst die Berücksichtigung der Bindung der Elektronen in der wellenmechanisch verfeinerten Elektronentheorie lieferte ein prinzipielles Verständnis dieser Erscheinungen[1]). Die bisherige Behandlung war jedoch meist nur sehr qualitativ, besonders hinsichtlich des Longitudinaleffekts, der noch nie an einem Modell untersucht wurde.

Der Grund hierfür liegt in der schwierigen exakten Fassung des Bindungseinflusses. Es erschien daher wünschenswert, die Widerstandsänderung an einem Modell zu untersuchen, dessen Verhältnisse mathematisch streng faßbar sind und das wirklich vorkommenden Fällen möglichst weitgehend entspricht. Besonders geeignet sind die zweiwertigen, kubisch raumzentrierten Metalle. Um dies zu erläutern, ist es notwendig, die allgemeine Theorie kurz zu umreißen. Der Bindungseinfluß wird schematisch

1) Jones und Zener, Proc. Roy. Soc. Lond. **145**, 269, 1934. — D. Blochinzev und L. Nordheim, Zeitschr. f. Phys. **84**, 168, 1933. — H. Jones, Proc. Roy. Soc. Lond. **155**, 653, 1936.

durch ein dreifach periodisches elektrisches Kraftfeld beschrieben. Ein Quantenzustand eines Leitungselektrons ist festgelegt durch die Angabe eines Ausbreitungsvektors $\mathfrak{k}$. Das Verhalten eines Elektrons gegenüber äußeren Feldern wird bestimmt durch die sog. Eigenwertverteilung, d. h. durch die Energie als Funktion des Ausbreitungsvektors $\mathfrak{k}$. Diese Eigenwertverteilung besitzt eine „Bandstruktur", die sich wohl am einfachsten bei stark gebundenen Elektronen verstehen läßt. Dort entsteht ein Band aus jedem Energieniveau des isolierten Atoms. Wesentlich ist nun, daß die Eigenwertverteilung keineswegs mehr kugelsymmetrisch bleibt, auch nicht in einem regulären Kristall, wie dies für freie Elektronen der Fall wäre. Durch diese Abweichung von der Kugelsymmetrie erklärt sich nach Peierls die Größenordnung der magnetischen Widerstandsänderung und die Existenz des Longitudinaleffekts. Andererseits erschwert diese Abweichung von der Kugelsymmetrie eine strenge Durchführung der Theorie außerordentlich. Sie gelingt unter folgenden vereinfachenden Voraussetzungen:

1. Es existiert eine isotrope, temperaturabhängige mittlere Streuzeit τ.
2. Die Eigenwertverteilung lasse sich in der Nähe der Fermischen Grenzenergie durch quadratische Formen der Komponenten des Ausbreitungsvektors $\mathfrak{k}$ darstellen.

Die erste Voraussetzung stellt eine wesentliche Beschränkung des Problems dar, ist aber nicht leicht zu beseitigen. Die Berechtigung zu dieser Annahme muß das Experiment prüfen[1]). Die Voraussetzung über die Natur der Eigenwertverteilung ist unter Umständen erfüllt bei zweiwertigen Metallen kubisch raumzentrierter Kristallstruktur. Dies kann man schon aus qualitativen Überlegungen schließen. Die strenge Formulierung erfolgt in § 1. Für freie Elektronen ist bekanntlich

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}\mathfrak{k}^2 \qquad (1)$$

(m = Masse des Elektrons, $\hbar$ das Plancksche Wirkungsquantum).

In Anwesenheit eines schwachen, dreifach periodischen elektrischen Feldes treten Unstetigkeitsflächen der Eigenwertverteilung dort auf, wo die Elektronenwellen Braggsche Reflexionen erleiden. Stellen wir die Energie als Funktion von $\mathfrak{k}$ im $\mathfrak{k}$-Raum dar, so befinden sich diese Anomalien beim raumzentrierten Gitter in der Umgebung der Ebenen

$$(\mathfrak{k}\,\mathfrak{m}) + \frac{m^2}{2a} = 0$$

($m^2 = m_x^2 + m_y^2 + m_z^2$, a = Gitterkonstante, m_x, m_y, m_z = ganze Zahlen, deren Summe gerade ist).

Bei Annäherung von innen an eine solche Unstetigkeitsfläche wird die Energie unter den Gleichung (1) entsprechenden Wert herabgedrückt, bei Annäherung von außen dagegen gehoben. Die 12 Ebenen $m_x = 1$, $m_y = 1$, $m_z = 0$ usw. (zwei m-Werte immer gleich ± 1, der dritte gleich 0) begrenzen die 1. Brillouinzone (s. Fig. 1),

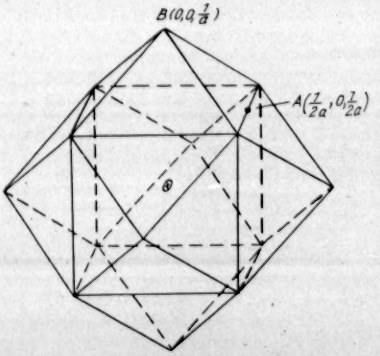


Fig. 1. Brillouinzone des kubisch raumzentrierten Gitters.

in der gerade $4N$ Elektronen Platz haben (N = Anzahl von Gitterzellen). Da eine Zelle zwei Atome enthält, so stehen bei einem zweiwertigen Metall gerade $4N$ Elektronen zur Verfügung, die die 1. Brillouinzone voll besetzen könnten. Dann hätten wir aber einen Isolator. Für Metalle müssen die Zonen sich überlappen. Die niedrigste Energie in der 2. Zone ist kleiner als die höchste Energie in der 1. Zone. Deshalb befindet sich bei vollständiger Entartung ein Teil der Elektronen in der 2. Zone. Die 1. Zone ist dann nicht voll besetzt. Die höchste Energie in Zone 1 wird zu B gehören (s. Fig. 1 und 2), die niedrigste in Zone 2 zu A. Für den Fall, daß sich nur sehr wenig Elektronen in Zone 2 befinden, wird die Grenzenergiefläche in nächster Nähe der Punkte A und B und der zu A und B gleichwertigen Punkte verlaufen, wie dies in

1) Für tiefste Temperaturen, wo der Widerstand mit dem Restwiderstand identisch ist, läßt sie sich theoretisch begründen. Siehe L. Nordheim, Ann. d. Phys. **9**, 641, 1931. Sie ist aber immer möglich, wenn keine Temperaturgradienten vorhanden sind.

Fig. 2 angedeutet ist. Es läßt sich zeigen, daß die Eigenwertverteilung dann im ganzen Bereich der Fermischen Grenzenergie näherungsweise durch quadratische Funktionen von $\mathfrak{K}_x$, $\mathfrak{K}_y$, $\mathfrak{K}_z$ dargestellt werden kann.

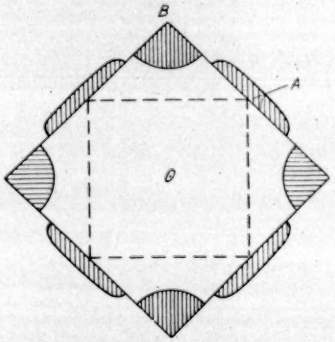


Fig. 2. Schnitt durch die Grenzenergiefläche.

Immer setzen wir voraus, daß $\mu H \ll kT$ (μ = Bohrsches Magneton, k = Boltzmannkonstante), so daß Spineffekte und Quantisierungseffekte der Elektronenbahnen im Magnetfeld nicht in Betracht zu ziehen sind. Diese Voraussetzung stellt eine Beschränkung auf nicht zu tiefe Temperaturen und nicht zu hohe Magnetfelder dar.

§ 1. Bestimmung der Eigenwertverteilung auf Grund der Annahme schwach gebundener Elektronen

Wir gehen aus von der Schrödingergleichung für ein Elektron

$$\Delta\Psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\Psi = 0$$

($\mathfrak{b}_1$, $\mathfrak{b}_2$, $\mathfrak{b}_3$ = Grundvektoren des reziproken Gitters).

Die potentielle Energie V des Elektrons ist eine dreifach periodische Funktion

$$V = \sum_m v_m e^{-j(\mathfrak{b}_m \mathfrak{r})}$$

$$(j = 2\pi i\,; \quad \mathfrak{b}_m = m_1\mathfrak{b}_1 + m_2\mathfrak{b}_2 + m_3\mathfrak{b}_3)\,.$$

Die Schrödingergleichung wird gelöst durch den Ansatz $\psi = \sum_m a_m e^{-j(\mathfrak{K}_m \mathfrak{r})}$ ($\mathfrak{K}_m = \mathfrak{K}_0 + \mathfrak{b}_m$). Es folgt durch Einsetzen

$$(E' - E_m)\, a_m = \sum_q a_q V_{m-q}$$

$$\left(E' = E - V_{000}\,, \quad E_m = \frac{h^2}{2m}\,\mathfrak{K}_m^2\right).$$

Bei der Berechnung der Eigenwertverteilung in der Umgebung des Punktes A ist $\mathfrak{K}_0 = \overrightarrow{OA} + \mathfrak{K}^*$. Es sind in diesem Falle nur die beiden Glieder a_0 und a_m zu berücksichtigen. Es folgt so

$$\left.\begin{aligned} (E' - E_0)\, a_0 &= a_m \cdot V_{101} \\ (E' - E_m)\, a_m &= a_0 \cdot V_{-10-1} \end{aligned}\right| \qquad (2)$$

$$\left(\begin{aligned} E_0 &= \frac{h^2}{2m}\,\mathfrak{K}_0^2\,; \quad E_m = \frac{h^2}{2m}\,(\mathfrak{K} + b_{-10-1})^2 \\ a_{-10-1} &= a_m\,; \qquad E_A = \frac{h^2}{2m}\,\overrightarrow{OA}^2\,. \end{aligned}\right)$$

Aus der Determinantengleichung dieses homogenen Systems von zwei linearen Gleichungen folgt der Energieeigenwert E'. Es ergibt sich

$$E' = \tfrac{1}{2}\,(E_0 + E_m) \pm \tfrac{1}{2}\sqrt{(E_0 - E_m)^2 + 4\,|V_{101}|^2}\,.$$

Bedeutet $\mathfrak{K}_t^*$ die zur Unstetigkeitsfläche tangentielle Komponente von $\mathfrak{K}$ und $\mathfrak{K}_n^*$ die dazu normale Komponente, so folgt schließlich bei Beschränkung auf quadratische Größen in den Komponenten von $\mathfrak{K}^*$ ($\mathfrak{K}_n^* > 0$):

$$E' = E_1 + \frac{h^2}{2m_{\mathrm{I}}}\,\mathfrak{K}_t^{*2} + \frac{h^2}{2m_{\mathrm{II}}}\,\mathfrak{K}_n^{*2}\,, \qquad (3)$$

dabei ist

$$\left.\begin{aligned} E_1 &= |V_{101}| + \frac{h^2}{2m}\,\overrightarrow{OA}^2 = |V_{101}| + \frac{h^2}{2m\,a^2}\,; \\ m_{\mathrm{I}} &= m\,; \qquad m_{\mathrm{II}} = \frac{m}{1 + \dfrac{2E_A}{|V_{101}|}}\,. \end{aligned}\right| \qquad (3a)$$

Die Energieflächen sind Rotationsellipsoide mit dem Mittelpunkt in A. Da die Potentialschwankungen nach Voraussetzung schwach gebundener Elektronen klein sein sollen gegen die Energie, so ist $\dfrac{E_A}{|V_{101}|}$ groß gegen 1. Deshalb sind die Dimensionen der Ellipsoide in Richtung von OA wesentlich kleiner als die dazu senkrechten.

Schwieriger gestaltet sich die Berechnung der Eigenwertverteilung in der Umgebung des Punktes B. Wir setzen $\mathfrak{K}_0 = \overrightarrow{OB} + \mathfrak{K}^* = \mathfrak{b}_{001} + \mathfrak{K}^*$. In dem unendlichen System von linearen Gleichungen sind nur die sechs Glieder a_{100}, a_{-100}, a_{010}, a_{0-10} usw. zu berücksichtigen. (Hier ist $\mathfrak{K}_0 = 0$ gesetzt.)

Das Gleichungssystem lautet dann:

$$\begin{aligned}
(E' - E_{100})\, a_{100} &= a_{-100} V' + V(a_{010} + a_{0-10} + a_{001} + a_{00-1}) \\
(E' - E_{-100})\, a_{-100} &= a_{100} V' + V(a_{010} + a_{0-10} + a_{001} + a_{00-1}) \\
(E' - E_{010})\, a_{010} &= V(a_{100} + a_{-100}) + V' a_{0-10} + V(a_{001} + a_{00-1}) \\
(E' - E_{0-10})\, a_{0-10} &= V(a_{100} + a_{-100}) + V' a_{010} + V(a_{001} + a_{00-1}) \\
(E' - E_{001})\, a_{001} &= V(a_{100} + a_{-100} + a_{010} + a_{0-10}) + V' a_{00-1} \\
(E' - E_{00-1})\, a_{00-1} &= V(a_{100} + a_{-100} + a_{010} + a_{0-10}) + V' a_{001} .
\end{aligned}$$

Hierbei ist

$$\begin{aligned}
V_{200} = V_{-200} = V_{020} = V_{0-20} = V_{002} = V_{00-2} &= V' \\
V_{011} = V_{01-1} = V_{0-11} = V_{0-1-1} \text{ usw.} &= V .
\end{aligned}$$

Für den Fall $\mathfrak{K}^* = 0$ läßt sich die Determinantengleichung sofort lösen. Es folgt

$$\begin{aligned}
E' - E_B &= -V' && \text{(dreifache Wurzel)} \\
E' - E_B &= 4V + V' \\
E' - E_B &= -2V + V' && \text{(doppelte Wurzel)}
\end{aligned}$$

$$\left(E_B = \frac{h^2}{2m} \cdot \frac{1}{a^2}\right).$$

Wir benötigen für $\mathfrak{K}^* \neq 0$ nur die niedrigsten Eigenwerte. Diese schließen sich an die zweite einfache Wurzel an, da im allgemeinen die Größen V, V' negativ sind. Schreiben wir die Determinantengleichung ausführlich an, indem wir höhere Potenzen als die zweiten in $\mathfrak{K}_x^*, \mathfrak{K}_y^*, \mathfrak{K}_z^*$ vernachlässigen, so folgt

$$x^3 - 6vx^2\left(1 + \frac{h^2}{2m^*}\mathfrak{K}^{*2} + \frac{h^4}{3m^{*2}} \cdot \frac{\mathfrak{K}^{*2}}{a^2}\right)^2 + 12x(v^2 - 1)\left(1 + \frac{h^2}{m^*}\mathfrak{K}^{*2} + \frac{2h^4}{3m^{*2}} \cdot \frac{\mathfrak{K}^{*2}}{a^2}\right)$$

$$+ 8(-v^3 + 3v - 2)\left(1 + \frac{3h^2}{2m^*}\mathfrak{K}^{*2} + \frac{h^4}{m^{*2}} \cdot \frac{\mathfrak{K}^{*2}}{a^2}\right) = 0 ,$$

wo

$$x = \frac{E' + V' - E_B}{V} ; \quad v = \frac{V'}{V} , \qquad m^* = (4V + 2V') \cdot m .$$

Führt man an Stelle von x eine neue Variable

$$y = x - 2v\left[1 + \left(\frac{h^2}{2m^*} + \frac{h^4}{3m^{*2}a^2}\right)\mathfrak{K}^{*2}\right]$$

ein, so folgt:

$$y^3 - 12y\left[1 + \left(\frac{h^2}{m^*} + \frac{2h^4}{3m^{*2}a^2}\right)\mathfrak{K}^{*2}\right] - 16\left[1 + \left(\frac{3h^2}{2m^*} + \frac{h^4}{m^{*2}a^2}\right)\mathfrak{K}^{*2}\right] = 0 .$$

Die Auflösung liefert bei Beschränkung auf quadratische Glieder in $\mathfrak{K}^*$ für die interessierende Wurzel:

$$y = 4\left[1 + \left(\frac{h^2}{2m^*} + \frac{h^4}{3m^{*2}a^2}\right)\mathfrak{K}^{*2}\right]$$

oder

$$E' = E_2 - \frac{h^2}{2m_0}\mathfrak{K}^{*2} \tag{4}$$

mit

$$E_2 = E_B + 4V + V' ;$$

$$m_0 = \frac{m}{\dfrac{E_B}{3|V|\left(1 + \dfrac{v}{2}\right)} - 1} . \tag{4a}$$

Die Energieflächen sind kugelförmig mit dem Mittelpunkt in B.

Die Ableitungen dieses Paragraphen besitzen nur Gültigkeit, wenn die Potentialschwankungen als Störung aufgefaßt werden dürfen. Trotzdem können die Formeln (3) und (4) allgemeinere Bedeutung besitzen. Die meisten Ergebnisse der folgenden Paragraphen sind für beliebige Werte von m_0, m_{I}, m_{II}, E_1, E_2 gültig.

§ 2. Lösung der Fundamentalgleichung

Die statistische Fundamentalgleichung für die Verteilungsfunktion $f(x, y, z, \mathfrak{K}_x, \mathfrak{K}_y, \mathfrak{K}_z)$ der Elektronen lautet:

$$(\mathfrak{v} \operatorname{grad} f) + \frac{1}{h}(\operatorname{grad}_{\mathfrak{K}} f \mathfrak{P}) + a - b = 0 . \tag{5}$$

Hierin ist

$$\mathfrak{P} = e\left(\mathfrak{F} + \frac{1}{c}[\mathfrak{v}\mathfrak{H}]\right)$$

$(a - b =$ Stoßzahl$)$,

die Kraft des elektrischen Feldes F und Magnetfeldes $\mathfrak{H}$ auf das Elektron, $\mathfrak{v}$ die Gruppengeschwindigkeit

$$\mathfrak{v} = \frac{1}{h}\,\mathrm{grad}_{\mathfrak{K}}\, E\,.$$

Das Symbol $\mathrm{grad}_{\mathfrak{K}}$ hat hierbei die Bedeutung der Differentiation nach dem Ausbreitungsvektor

$$(\mathrm{grad}_{\mathfrak{K}})_x = \frac{\partial}{\partial \mathfrak{K}_x}$$

usw.

Das letzte Glied der Gleichung gibt die Änderung der Verteilung durch die Streuprozesse der Elektronenwellen am Gitter. Zur Lösung der Fundamentalgleichung setzen wir

$$f = f_0 + f_1 (f_1 \ll f_0).$$

Das 1. Glied f_0 ist die Fermische Verteilungsfunktion

$$f_0 = \frac{1}{e^{\frac{E-\zeta}{kT}} + 1}.$$

Für f_1 wählen wir den Ansatz $f_1 = (\mathfrak{v}\mathfrak{U})$, wo $\mathfrak{U}$ ein noch zu bestimmender Vektor ist, der nur eine Funktion der Energie sei. Entsprechend unserer Annahme über die Existenz einer isotropen Streuzeit τ setzen wir

$$a - b = \frac{1}{\tau}(f - f_0) = \frac{1}{\tau} f_1.$$

Die Streuzeit soll, abgesehen von der Temperaturabhängigkeit, nur eine Funktion der Energie sein. Das 1. Glied der Fundamentalgleichung (5) ist Null, da keine Temperaturdifferenzen oder sonstige Inhomogenitäten des Materials vorhanden sein sollen. Es ist

$$\mathrm{grad}_{\mathfrak{K}} f_1 = h\left\{\left(\frac{\partial \mathfrak{U}}{\partial E}\mathfrak{v}\right)\mathfrak{v} + (M^{-1}\mathfrak{U})\right\},$$

wo M^{-1} ein symmetrischer Tensor zweiten Ranges mit den Komponenten

$$M^{-1}_{xy} = \frac{1}{h^2}\frac{\partial^2 E}{\partial \mathfrak{K}_x \partial \mathfrak{K}_y}$$

usw ist. Für freie Elektronen geht er in einen Kugeltensor mit den Hauptachsen $1/m$ über. Daher wird M als Massentensor bezeichnet. Seine Komponenten sind nicht mehr vom Ausbreitungsvektor $\mathfrak{K}$ abhängig, falls die Energie eine quadratische Funktion von $\mathfrak{K}$ ist. Es folgt

$$\left(\mathfrak{v}\left\{e\mathfrak{F}\frac{\partial f_0}{\partial E} + \frac{e}{c}[\mathfrak{H}(M^{-1}\mathfrak{U})] + \frac{1}{\tau}\mathfrak{U}\right\}\right) = 0.$$

Diese Gleichung ist erfüllt, wenn die geschweifte Klammer verschwindet:

$$-\mathfrak{B} + \mathfrak{A} - [\mathfrak{B}(M^{-1}\mathfrak{B})] = 0;$$

$$\left(\mathfrak{A} = \tau e\mathfrak{F};\quad \mathfrak{B} = \frac{\tau e}{c}\mathfrak{H};\quad \mathfrak{U} = -\mathfrak{B}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial E}\right).$$

Die Lösung dieser Gleichung läßt sich angeben. Sie lautet

$$\mathfrak{B} = \frac{\mathfrak{A} + [(M^{-1}\mathfrak{A})\mathfrak{B}] + \frac{1}{\|\mathsf{M}\|}(M\mathfrak{B})(\mathfrak{A}\mathfrak{B})}{1 + \frac{(M\mathfrak{B},\mathfrak{B})}{\|\mathsf{M}\|}}, \quad (6)$$

wo $\|\mathsf{M}\|$ die Determinante des Massentensors bedeutet.

§ 3. Bestimmung der Nullpunktsenergie und der elektrischen Leitfähigkeit

Die Nullpunktsenergiefläche zerfällt in sechs kugelförmige und zwölf ellipsoidförmige Bereiche. Das Gesamtvolumen der kugelförmigen Bereiche ist genau das einer Vollkugel; die ellipsoidförmigen Gebiete lassen sich zu sechs vollellipsoidförmigen Teilen zusammenfassen. Die Nullpunktsenergie bestimmt sich bei vollständiger Entartung aus der Forderung, daß die Anzahl der unbesetzten Zustände in der 1. Brillouinzone gleich der Zahl der besetzten Zustände in Zone 2 ist. Unter Benutzung von Gleichung (3) und (4) ergibt sich

$$\frac{4\pi}{3}\frac{\sqrt{2\,m_0(E_2 - \zeta)^3}}{h^3} = 6\cdot\frac{4\pi}{3}\frac{\sqrt{8\,m_1^2 m_{\mathrm{II}}(\zeta - E_1)^3}}{h^3}$$

oder

$$\left(\frac{E_2 - \zeta}{\zeta - E_1}\right)^3 = 36\,\frac{m_1^2 m_{\mathrm{II}}}{m_0^3}. \quad (7)$$

Die Zahl der Zustände in einem vollellipsoidförmigen Gebiet ist

$$n_1 = 2\cdot\frac{4\pi}{3}\cdot\frac{\sqrt{8\,m_1^2 m_{\mathrm{II}}(\zeta - E_1)^3}}{h^3}. \quad (7a)$$

Der elektrische Strom bestimmt sich in bekannter Weise zu

$$\mathfrak{i} = 2e\int \mathfrak{v} f_1 d\Omega \quad (d\Omega = d\mathfrak{K}_x d\mathfrak{K}_y d\mathfrak{K}_z).$$

Wir wollen den Beitrag zum elektrischen Strom berechnen, den die n_1 Elektronen eines ellipsoidförmigen Bereiches zum elektrischen Strom liefern. Dazu verwenden wir ein Koordinatensystem, dessen ξ-Achse senkrecht steht zu der Netzebene, die dem betrachteten ellipsoidförmigen Gebiet entspricht. Die η_i-Achse falle mit einer Kristallachse zusammen (in Fig. 2 sei etwa OA die ξ-Achse, die η_i-Achse senkrecht zur

Bildebene). In diesem Koordinatensystem ist die Eigenwertverteilung auf Hauptachsen. Aus Gleichung (3) folgt

$$E = E_1 + \frac{\hbar^2}{2\,m_{\mathrm{I}}}(\mathfrak{K}_\eta^2 + \mathfrak{K}_\zeta^2) + \frac{\hbar^2}{2\,m_{\mathrm{II}}}\mathfrak{K}_\xi^2. \quad (3\mathrm{b})$$

Mit Hilfe der Ähnlichkeitstransformation $\mathfrak{K}'_\eta = \mathfrak{K}_\eta$; $\mathfrak{K}'_\zeta = \mathfrak{K}_\zeta$, $\mathfrak{K}'_\xi = \sqrt{\frac{m_{\mathrm{I}}}{m_{\mathrm{II}}}}\,\mathfrak{K}_\xi$ wird aus Gleichung (3b)

$$E = E_1 + \frac{\hbar^2}{2\,m_{\mathrm{I}}}\mathfrak{K}'^2 \quad (3\mathrm{c})$$

$$(\mathfrak{K}'^2 = \mathfrak{K}_\xi'^2 + \mathfrak{K}_\eta'^2 + \mathfrak{K}_\zeta'^2).$$

Durch Einsetzen des Wertes für f_1 erhält man für die ξ-Komponente des elektrischen Stromes:

$$i_\xi = \frac{2\,e}{\hbar^2}\int\left(\frac{\partial E}{\partial \mathfrak{K}_\xi}\right)^2 \cdot \mathfrak{U}_\xi\, d\Omega$$

$$= -\frac{2\,e\,\hbar^2}{m_{\mathrm{II}}^2}\,\mathfrak{B}_\xi \int \mathfrak{K}_\xi^2 \frac{\partial f_0}{\partial E}\, d\mathfrak{K}_x\, d\mathfrak{K}_y\, d\mathfrak{K}_z.$$

Einführung von Polarkoordinaten im $\mathfrak{K}$-Raum und Integration über die Winkel liefert

$$i_\xi = -\frac{8\pi}{3}\,\frac{e\hbar^2}{m_{\mathrm{I}} m_{\mathrm{II}}} \cdot \sqrt{\frac{m_{\mathrm{II}}}{m_{\mathrm{I}}}}\,\mathfrak{B}_\xi \cdot \int \mathfrak{K}'^4 \frac{\partial f_0}{\partial E}\, d\mathfrak{K}'.$$

Diese Integration läßt sich durch Verwendung von E als Integrationsvariable durchführen. Es folgt

$$-\int \mathfrak{K}'^4 \frac{\partial f_0}{\partial E}\, d\mathfrak{K}' = \frac{m_{\mathrm{I}}^2}{\hbar^5}\sqrt{8\,m_{\mathrm{I}}(\zeta - E_1)^3}.$$

Somit wird

$$i_\xi = \frac{e\mathfrak{B}_\xi}{m_{\mathrm{II}}} \cdot \frac{8\pi}{3\hbar^3}\sqrt{8\,m_{\mathrm{I}}^3 m_{\mathrm{II}}(\zeta - E_1)^3} = \frac{n_1 e}{m_{\mathrm{II}}} \cdot \mathfrak{B}_\xi. \quad (8\mathrm{a})$$

Analog findet man

$$i_\eta = \frac{n_1 e}{m_{\mathrm{I}}} \cdot \mathfrak{B}_\eta; \qquad i_\zeta = \frac{n_1 e}{m_{\mathrm{I}}} \cdot \mathfrak{B}_\zeta. \quad (8\mathrm{b})$$

§ 4. Bestimmung der Widerstandsänderung für den Fall, daß Magnetfeld senkrecht steht zu einer Würfelkante

Das Achsensystem des Kristalls sei das xyz-System. Außer diesem System verwenden wir bei der Berechnung der Strombeiträge der ellipsoidförmigen Teile der Nullpunktsenergiefläche, wie im vorigen Paragraphen, noch Systeme, in denen der Massentensor jeweils auf Hauptachsen ist. Das Magnetfeld stehe senkrecht zur x-Achse und bilde mit der z-Achse den Winkel φ. Wir wollen nur das Ergebnis der Aufsummierung der Beiträge der einzelnen Teile der Nullpunktsenergiefläche angeben. Es folgt:

$$i_x = \left\{A_1 E_x + A_2 B E_y \cos\varphi - A_3 B E_z \sin\varphi\right\} n_1 e^2,$$

$$i_y = \left\{A_4 E_y - A_2 B E_x \cos\varphi - A_5 B E_z \sin\varphi + A_6 B \sin\varphi\,(\mathfrak{E}\mathfrak{B})\right\} n_1 e^2,$$

$$i_z = \left\{A_7 E_z + A_5 B E_x \cos\varphi + A_3 B E_x \sin\varphi + A_6 B \cos\varphi\,(\mathfrak{E}\mathfrak{B})\right\} n_1 e^2.$$

$$(\mathfrak{E} = \tau\mathfrak{F}).$$

Mit

$$A_1 = \frac{1}{N_1}\left(\frac{1}{m_{\mathrm{I}}} + \frac{1}{m_{\mathrm{II}}}\right) + \frac{1}{N_2}\left(\frac{1}{m_{\mathrm{I}}} + \frac{1}{m_{\mathrm{II}}}\right) + \frac{1}{m_{\mathrm{I}}}\left(\frac{1}{N_3} + \frac{1}{N_4}\right) + \frac{6}{N_0}\cdot\frac{1}{m_0},$$

$$A_2 = \left(\frac{1}{m_{\mathrm{I}}^2} + \frac{1}{m_{\mathrm{I}} m_{\mathrm{II}}}\right)\left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{2N_3} + \frac{1}{2N_4}\right) + \frac{1}{N_2}\cdot\frac{2}{m_{\mathrm{I}} m_{\mathrm{II}}} - \frac{6}{N_0}\cdot\frac{1}{m_0^2},$$

$$A_3 = \frac{1}{N_1}\cdot\frac{2}{m_{\mathrm{I}} m_{\mathrm{II}}} + \left(\frac{1}{m_{\mathrm{I}}^2} + \frac{1}{m_{\mathrm{I}} m_{\mathrm{II}}}\right)\left(\frac{1}{N_2} + \frac{1}{2N_3} + \frac{1}{2N_4}\right) - \frac{6}{N_0}\cdot\frac{1}{m_0^2},$$

$$A_4 = \frac{1}{N_1}\cdot\frac{2}{m_{\mathrm{I}}} + \left(\frac{1}{m_{\mathrm{I}}} + \frac{1}{m_{\mathrm{II}}}\right)\left(\frac{1}{N_2} + \frac{1}{2N_3} + \frac{1}{2N_4}\right) + \frac{6}{N_0}\cdot\frac{1}{m_0},$$

$$A_5 = \left(\frac{1}{m_{\mathrm{I}}^2} - \frac{1}{m_{\mathrm{I}} m_{\mathrm{II}}}\right)\left(\frac{1}{2N_3} - \frac{1}{2N_4}\right),$$

$$A_6 = \frac{1}{m_{\mathrm{I}}^2 m_{\mathrm{II}}}\left(\frac{2}{N_1} + \frac{2}{N_2} + \frac{1}{N_3} + \frac{1}{N_4}\right) + \frac{1}{m_0^3}\cdot\frac{6}{N_0},$$

$$A_7 = \left(\frac{1}{m_{\mathrm{I}}} + \frac{1}{m_{\mathrm{II}}}\right)\left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{2N_3} + \frac{1}{2N_4}\right) + \frac{1}{N_2}\cdot\frac{2}{m_{\mathrm{I}}} + \frac{6}{N_0}\cdot\frac{1}{m_0}$$

und

$$N_1 = 1 + \frac{B^2}{2}\left(\frac{\cos^2\varphi}{m_I^2} + \frac{\cos^2\varphi + 2\sin^2\varphi}{m_I m_{II}}\right), \qquad N_2 = 1 + \frac{B^2}{2}\left(\frac{\sin^2\varphi}{m_I^2} + \frac{\sin^2\varphi + 2\cos^2\varphi}{m_I m_{II}}\right),$$

$$N_3 = 1 + \frac{B^2}{2}\left[\frac{(\sin\varphi + \cos\varphi)^2}{m_I^2} + \frac{(\sin\varphi - \cos\varphi)^2}{m_I m_{II}}\right], \quad N_4 = 1 + \frac{B^2}{2}\left[\frac{(\sin\varphi + \cos\varphi)^2}{m_I m_{II}} + \frac{(\sin\varphi - \cos\varphi)^2}{m_I^2}\right],$$

$$N_0 = 1 + \frac{B^2}{m_0^2}.$$

Nun führen wir an Stelle von $x\,y\,z$ neue gestrichene Koordinaten so ein, daß die z'-Achse mit dem Magnetfeld zusammenfällt. Die Transformation lautet:

$$x' = x, \qquad y' = y\cos\varphi - z\sin\varphi, \qquad z' = y\sin\varphi + z\cos\varphi,$$
$$y = y'\cos\varphi + z'\sin\varphi, \qquad z = -y'\sin\varphi + z'\cos\varphi.$$

Damit wird:

$$i_{x'} = n_1 e^2\{A_1 E_{x'} + E_{y'} B[A_2\cos^2\varphi + A_3\sin^2\varphi] + E_{z'} B\sin\varphi\cos\varphi[A_2 - A_3]\},$$

$$i_{y'} = n_1 e^2\{E_{y'}[A_4\cos^2\varphi + A_7\sin^2\varphi] - BE_{x'}[A_2\cos^2\varphi + 2A_5\sin\varphi\cos\varphi + A_3\sin^2\varphi] + E_{z'}\sin\varphi\cos\varphi[A_4 - A_7]\},$$

$$i_{z'} = n_1 e^2\{E_{z'}[A_4\sin^2\varphi + A_7\cos^2\varphi + A_6 B^2] + E_{y'}(A_4 - A_7)\sin\varphi\cos\varphi - BE_{x'}[(A_2 - A_3)\sin\varphi\cos\varphi + A_5(\sin^2\varphi - \cos^2\varphi)]\}.$$

Wir beschränken bei beliebigem φ die Diskussion der transversalen Widerstandsänderung auf den Fall $B \gg 1$, wo man in den N_1, N_2, N_3, N_4, N_0 die 1 vernachlässigen kann. Die nähere Ausrechnung zeigt nun, daß dann der Faktor von $B \cdot E_{z'}$, in dem Ausdruck für $i_{y'}$ verschwindet. Der Strom soll in der x'-Richtung fließen. Dann ist $i_{y'} = i_{z'} = 0$ zu setzen. Die Bedingung $i_{y'} = 0$ liefert

$$\frac{E_{y'}}{E_{z'}} = -\frac{\sin\varphi\cos\varphi\,(A_4 - A_7)}{A_4\cos^2\varphi + A_7\sin^2\varphi}.$$

Der rechtsstehende Ausdruck ist unabhängig vom Feld, wie man sich überzeugt. Dies nun in die Gleichung $i'_z = 0$ eingesetzt, ergibt

$$E_{z'} = \frac{\frac{A_2 - A_3}{2}\sin 2\varphi - A_5\cos 2\varphi}{A_6 \cdot B} \cdot E_{x'}$$

$$E_{y'} = -\frac{\sin\varphi\cos\varphi\,(A_4 - A_7)}{A_4\cos^2\varphi + A_7\sin^2\varphi} \cdot \frac{\frac{A_2 - A_3}{2}\sin 2\varphi - A_5\cos 2\varphi}{A_6 B} \cdot E_{z'}.$$

Damit erhält man für die elektrische Leitfähigkeit

$$\sigma = n_1 e^2 \tau\left|A_1 - \frac{\frac{A_2 - A_3}{2}\sin 2\varphi - A_5\cos 2\varphi}{A_6} \cdot \left[\frac{\sin\varphi\cos\varphi\,(A_4 - A_7)}{A_4\cos^2\varphi + A_7\sin^2\varphi}(A_2\cos^2\varphi + A_3\sin^2\varphi) - \sin\varphi\cos\varphi\,(A_2 - A_3)\right]\right|. \tag{9}$$

Da jede der Größen A proportional zu B^{-2} ist, folgt, daß σ für beliebiges φ umgekehrt proportional zum Quadrat von B ist, ein Ergebnis, das später von Bedeutung ist.

Interessant ist die weitere Folgerung, daß ein transversales Magnetfeld eine elektrische Feldstärke senkrecht zum Strom, aber in Richtung des Magnetfeldes hervorrufen kann. Diese

meines Wissens noch nicht beobachtete Erscheinung ist durch die Kristallstruktur bedingt und demgemäß in der freien Elektronengastheorie nicht vorhanden. Quantitativ ergibt sich für diese Feldstärke

$$F_{x'} = \frac{\frac{A_2 - A_3}{2}\sin 2\varphi - A_5 \cos 2\varphi}{A_6 \cdot B} \cdot \frac{i_{x'}}{\sigma \cdot \tau}. \quad (9a)$$

Da σ umgekehrt proportional zu B^2 ist, so wird diese Feldstärke, wie der transversale Halleffekt, proportional zum Magnetfeld. Außerdem ist sie proportional zum Strom. Eine nähere Untersuchung zeigt, daß dieses Feld verschwindet, wenn $\varphi = 45°$ oder $= 0°$. Für kleine Feldstärken, wo man sich auf die linearen Glieder in B beschränken kann, muß dieser Effekt schon aus Symmetriegründen verschwinden[1]).

Die nähere Diskussion der transversalen und longitudinalen Widerstandsänderung soll nur für drei Spezialfälle durchgeführt werden: Magnetfeld parallel Würfelkante und parallel Flächendiagonale und zuletzt noch für den Fall Magnetfeld parallel Raumdiagonale.

§ 5. Widerstandsänderung im Fall Magnetfeld parallel zur Würfelkante des Kristalls

Es folgt aus den Gleichungen des vorigen Paragraphen ($B_x = \varphi = 0$)

$$i_x = n_1 e^2 [A_1 E_x + A_2 B E_y]$$
$$i_y = n_1 e^2 [A_1 E_y - A_2 B E_x]$$
$$i_z = n_1 e^2 [A_7 E_z + A_8 B (\mathfrak{E}\mathfrak{B})].$$

a) Transversale Widerstandsänderung. Der Strom fließe in der x-Richtung. Es ist dann $i_y = i_z = 0$. Dies ist der Fall, wenn $E_z = 0$ und $E_y = \frac{A_2}{A_1} B \cdot E_x$. Damit folgt für die Leitfähigkeit

$$\sigma = n_1 e^2 \tau \frac{A_1^2 + B^2 \cdot A_2^2}{A_1}. \quad (10)$$

Bei kleinen magnetischen Feldstärken ergibt die Entwicklung nach steigenden Potenzen von B und Beschränkung auf quadratische Glieder

$$\sigma = 6 n_1 e^2 \tau \left(\frac{1}{\mu'} + \frac{1}{m_0}\right) \left| 1 - B^2 \left[\frac{\frac{1}{2 m_I^3} + \frac{1}{m_I^2 m_{II}} + \frac{1}{2 m_I m_{II}^2} + \frac{2}{m_0^3}}{2\left(\frac{1}{\mu'} + \frac{1}{m_0}\right)} - \frac{\left(\frac{1}{m_I^2} + \frac{2}{m_I m_{II}} - \frac{3}{m_0^2}\right)^2}{9\left(\frac{1}{\mu'} + \frac{1}{m_0}\right)^2} \right] \right| \quad (10a)$$

$$\left(3\mu' = \frac{2}{m_I} + \frac{1}{m_{II}}\right).$$

Der Hallkoeffizient wird für kleine Feldstärken (bis auf lineare Glieder in B) unabhängig von der Kristallorientierung des Stromes und Magnetfeldes, wie dies auch schon aus der phänomenologischen Theorie folgt[2]). Man findet

$$R = \frac{1}{6 n_1 e c} \frac{\frac{1}{3}\left(\frac{1}{m_I^2} + \frac{2}{m_I m_{II}}\right) - \frac{1}{m_0^3}}{\left(\frac{1}{\mu'} + \frac{1}{m_0}\right)^2}. \quad (10b)$$

Für sehr große Feldstärken folgt $A_2 = 0$ und erhält aus Gleichung (10)

$$\sigma = \frac{n_1 e^2 \tau}{B^2} \left[\frac{2\left(\frac{3}{m_I} + \frac{1}{m_{II}}\right)}{\frac{1}{m_I}\left(\frac{1}{m_I} + \frac{1}{m_{II}}\right)} + m_I + m_{II} + 6 m_0 \right]. \quad (10c)$$

Die elektrische Leitfähigkeit geht also entgegen der Feststellung von Peierls[3]) keiner Sättigung entgegen, sondern nimmt in dem Gültigkeitsbereich unserer Theorie ($\mu H \ll k T$) monoton ab mit dem Quadrat der magnetischen Feldstärke. Daß Peierls notwendig Sättigung erhält, hängt damit zusammen, daß er nur mit Elektronen einer Brillouinzone rechnet. Der monotone Abfall der Leitfähigkeit ist dadurch bedingt, daß $A_2 = 0$ wird durch die gegenseitige Kompensation der beiden Zonen. Dies hat auch zur Folge, daß dann der Hallkoeffizient verschwindet. Die Leitfähigkeit im Magnetfeld ist außerdem temperaturabhängig, und zwar umgekehrt proportional zu τ, und damit umgekehrt

1) M. Kohler, Ann. d. Phys. **20**, 878, 1934.
2) M. Kohler, Ann. d. Phys. **20**, 878, 1934.
3) R. Peierls, Ann. d. Phys. **10**, 97, 1931.

proportional zur Leitfähigkeit ohne Magnetfeld. Je größer die Leitfähigkeit bei einer bestimmten Temperatur (ohne Magnetfeld), um so kleiner die Leitfähigkeit im Magnetfeld bei dieser Temperatur. Diese Aussage gilt sowohl für den Fall großer Feldstärken als auch für kleine Feldstärken, wie aus Gleichung (10a) folgt. Senkrecht zum Magnetfeld ist der Kristall isotrop. Dreht man die Stromrichtung um das im Kristall feststehende Magnetfeld, so bleibt die Widerstandsänderung dabei unverändert.

b) Longitudinale Widerstandsänderung. In diesem Fall ist $i_x = i_y = 0$. Es folgt, daß auch $E_x = E_y = 0$. Damit ergibt sich für die Leitfähigkeit im Magnetfeld

$$\sigma = n_1 e^2 \tau \cdot [A_7 + A_6 B^2] \qquad (11)$$

Für kleine Feldstärken folgt

$$\sigma = 6\, n_1 e^2 \tau \left(\frac{1}{\mu'} + \frac{1}{m_0}\right)\left[1 - \frac{B^2}{m_I}\,\frac{\left(\frac{1}{m_I} - \frac{1}{m_{II}}\right)^2}{6\left(\frac{1}{\mu'} + \frac{1}{m_0}\right)}\right]. \qquad (11a)$$

Dieser Formel entnimmt man leicht, daß die Leitfähigkeit im longitudinalen Magnetfeld kleiner wird. Die Änderung der Leitfähigkeit wird Null, wenn $m_I = m_{II}$. Für große Feldstärken folgt aus Gleichung (11)

$$\sigma = 2\, n_1 e^2 \tau \left[\frac{1}{m_I} + \frac{4}{m_I + m_{II}} + \frac{3}{m_0}\right]. \qquad (11b)$$

Während die transversale Widerstandsänderung mit dem Quadrat der Feldstärke monoton ansteigt, nimmt die longitudinale Änderung einen Sättigungswert an.

§ 6. Magnetfeld parallel zu einer Flächendiagonale

In diesem Falle ist $\varphi = 45°$. Man erhält nach § 4 im gestrichenen System (Magnetfeld $\parallel z'$-Achse)

$$i_{x'} = n_1 e^2 (C_1 E_{x'} + C_2 B E_{y'}),$$

$$i_{y'} = n_1 e^2 (C_3 E_{y'} - C_4 B E_{x'}),$$

$$i_{z'} = n_1 e^2 \left[C_3 + \frac{B^2}{m_I^2 m_{II}}\left(\frac{4}{N_1} + \frac{1}{N_3} + \frac{1}{N_4}\right)\right] E_{z'}.$$

Mit

$$C_1 = \frac{2}{N_1}\left(\frac{1}{m_I} + \frac{1}{m_{II}}\right) + \frac{1}{m_I}\left(\frac{1}{N_{3_z}} + \frac{1}{N_4}\right) + \frac{6}{N_0}\cdot\frac{1}{m_0};$$

$$C_2 = \frac{1}{N_1}\left(\frac{1}{m_I^2} + \frac{3}{m_I m_{II}}\right) + \left(\frac{1}{m_I^2} + \frac{1}{m_I m_{II}}\right)\left(\frac{1}{2N_3} + \frac{1}{2N_4}\right) - \frac{6}{m_0^2}\cdot\frac{1}{N_0};$$

$$C_3 = \frac{1}{N_1}\left(\frac{3}{m_I} + \frac{1}{m_{II}}\right) + \left(\frac{1}{m_I} + \frac{1}{m_{II}}\right)\left(\frac{1}{2N_3} + \frac{1}{2N_4}\right) + \frac{1}{N_0}\cdot\frac{6}{m_0};$$

$$C_4 = \frac{1}{N_1}\left(\frac{1}{m_I^2} + \frac{3}{m_I m_{II}}\right) + \frac{1}{N_3}\frac{1}{m_I^2} + \frac{1}{N_4}\cdot\frac{1}{m_I m_{II}} - \frac{1}{N_0}\cdot\frac{6}{m_0^2};$$

$$N_1 = N_2 = 1 + \frac{B^2}{4}\left(\frac{1}{m_I^2} + \frac{3}{m_I m_{II}}\right); \qquad N_3 = 1 + \frac{B^2}{m_I^2}; \qquad N_4 = 1 + \frac{B^2}{m_I m_{II}}.$$

a) Transversales Magnetfeld. Wenn der Strom parallel zur x'-Achse fließt, so ist $i_{y'} = i_{z'} = 0$. Dies hat zur Folge: $E_{y'} = \frac{C_4}{C_3} B E_{x'}$ und $E_{z'} = 0$. Somit

$$\sigma = n_1 e^2 \tau \,\frac{C_1 C_3 + C_2 C_4 B^2}{C_3}. \qquad (12)$$

Für kleine Felder ergibt sich genau der Ausdruck der Gleichung (10a). Solange man sich auf die quadratischen Glieder in der Widerstandsänderung beschränkt, ist also keine Anisotropie der transversalen Widerstandsänderung eines zur Würfelkante parallelen Kristalls vorhanden, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der phänomenologischen Theorie[1]).

Fließt der Strom parallel zur y'-Achse (also in Richtung der Flächendiagonale), so ist $i_{x'} = i_{z'} = 0$, was zur Folge hat, daß $E_{x'} = -\frac{C_2}{C_1} B E_{y'}$ und $E_{z'} = 0$. Damit folgt

$$\sigma = n_1 e^2 \tau \,\frac{C_3 C_1 + C_2 C_4 B^2}{C_1}. \qquad (13)$$

1) M. Kohler, Ann. d. Phys. **20**, 891, 1934.

Für kleine Feldstärken ergibt sich hier

$$\sigma = n_1 e^2 \tau \left(\frac{6}{\mu'} + \frac{6}{m_0}\right) \left| 1 - \frac{B^2}{4} \left[\frac{\frac{5}{m_1^3} + \frac{14}{m_1^2 m_{II}} + \frac{5}{m_1 m_{II}^2} + \frac{24}{m_0^3}}{6\left(\frac{1}{\mu'} + \frac{1}{m_0}\right)} - \frac{4\left(\frac{1}{m_1^2} + \frac{2}{m_1 m_{II}} - \frac{3}{m_0^2}\right)^2}{9\left(\frac{1}{\mu'} + \frac{1}{m_0}\right)^2} \right] \right| . \quad (13a)$$

Dieser Ausdruck ist im allgemeinen von Gleichung (10a) verschieden. Es liegen also schon im quadratischen Gebiet Anisotropien vor. Sie können allerdings sehr klein sein. Dies hängt von den Werten von m_I, m_{II}, m_0 ab. Setzt man $m_I = m_{II}$, so werden Gleichung (13a) und (10a) identisch. Die erwähnte Anisotropie ist also bedingt durch die Verschiedenheit von m_I und m_{II}.

Nun zum Fall großer Feldstärken. Man erkennt leicht, daß $C_4 = 0$ wird, was zur Folge hat, daß der transversale Halleffekt verschwindet. Es ist $\sigma = n_1 e^2 \tau \cdot C_1$, wenn der Strom parallel zur Würfelkante fließt, aber $\sigma = n_1 e^2 \tau \cdot C_3$, wenn der Strom parallel zur Flächendiagonale geht. Man erhält im ersten Fall

$$\sigma = \frac{n_1 e^2 \tau}{B^2} \cdot \left[\frac{8\left(\frac{1}{m_I} + \frac{1}{m_{II}}\right)}{\frac{1}{m_I^2} + \frac{3}{m_I m_{II}}} + m_I + m_{II} + 6 m_0 \right] \quad (12b)$$

und im zweiten Fall

$$\sigma = \frac{n_1 e^2 \tau}{B^2} \cdot \left[\frac{4\left(\frac{3}{m_I} + \frac{1}{m_{II}}\right)}{\frac{1}{m_I^2} + \frac{3}{m_I m_{II}}} + m_I + \frac{m_I^2 + m_{II}^2}{2 m_{II}} + 6 m_0 \right] . \quad (13b)$$

Beide Ausdrücke sind von Gleichung (10c) verschieden, so daß also hinsichtlich der transversalen Widerstandsänderung eines zur Würfelkante parallelen Kristallstabes bei hohen Feldstärken Anisotropie herrscht. Die Größe der Anisotropie hängt von den Werten m_I, m_{II}, m_0 ab. Wenn $m_I = m_{II}$, so verschwindet die Anisotropie. Die Widerstandsänderung ist stets proportional zum Quadrat der Feldstärke und ist vermittels τ von der Temperatur abhängig. Das Verhältnis der Leitfähigkeit eines Kristallstabes im starken Magnetfeld bei verschiedenen kristallographischen Orientierungen des Magnetfeldes ist demnach unabhängig von τ und damit unabhängig von der Temperatur und Magnetfeld.

b) Longitudinales Feld. Mit $E_{x'} = E_{y'} = 0$ folgt

$$\sigma = n_1 e^2 \tau \left[\frac{1}{N_1}\left(\frac{3}{m_I} + \frac{1}{m_{II}}\right) + \left(\frac{1}{m_I} + \frac{1}{m_{II}}\right)\left(\frac{1}{2N_3} + \frac{1}{2N_4}\right) + \frac{B^2}{m_I^2 m_{II}}\left(\frac{4}{N_1} + \frac{1}{N_3} + \frac{1}{N_4}\right) + \frac{6}{m_0} \right] . \quad (14)$$

Bei kleinen Feldstärken erhält man

$$\sigma = 6 n_1 e^2 \tau \left(\frac{1}{\mu'} + \frac{1}{m_0}\right) \left[1 - \frac{5 B^2}{4 m_I} \frac{\left(\frac{1}{m_I} - \frac{1}{m_{II}}\right)^2}{6\left(\frac{1}{\mu'} + \frac{1}{m_0}\right)} \right] . \quad (14a)$$

Man erkennt wieder unmittelbar, daß der Widerstand im Magnetfeld vergrößert wird. Die Änderung ist gegenüber Gleichung (11a) um 25 Proz. größer. Die longitudinale Widerstandsänderung ist schon bei kleinen Feldstärken anisotrop. Bei großen Feldstärken geht Gleichung (14) einem Sättigungswert zu

$$\sigma_\infty = n_1 e^2 \tau \left[\frac{16}{m_{II} + 3 m_I} + \frac{1}{m_{II}} + \frac{1}{m_I} + \frac{6}{m_0} \right] . \quad (14b)$$

§ 7. Magnetfeld parallel Raumdiagonale

Es ist also

$$B_x = B_y = B_z = \frac{B}{\sqrt{3}} .$$

Die Aufsummierung der Beiträge der einzelnen Bereiche der Grenzenergiefläche erfolgt analog zum § 4 und liefert

$$i_x = n_1 e^2 \tau \left[D_1 E_x + D_2 (E_y + E_z) + D_3 (E_y - E_z) \frac{B}{\sqrt{3}} + \frac{B^2}{m_1^2 m_{II}} (E_x + E_y + E_z) \left(\frac{1}{N_1'} + \frac{1}{N_2'} \right) + \frac{2 B^2}{N_0 m_0^3} (E_x + E_y + E_z) \right],$$

$$i_y = n_1 e^2 \tau \left[D_2 (E_x + E_z) + D_1 E_y + D_3 (E_z - E_x) \frac{B}{\sqrt{3}} + \frac{B^2}{m_1^2 m_{II}} (E_x + E_y + E_z) \left(\frac{1}{N_1'} + \frac{1}{N_2'} \right) + \frac{2}{N_0} \cdot \frac{B^2}{m_0^3} (E_x + E_y + E_z) \right],$$

$$i_z = n_1 e^2 \tau \left[D_2 (E_x + E_y) + D_1 E_z + (E_x - E_y) D_3 \cdot \frac{B}{\sqrt{3}} + \frac{B^2}{m_1^2 m_{II}} (E_x + E_y + E_z) \left(\frac{1}{N_1'} + \frac{1}{N_2'} \right) + \frac{2}{N_0} \cdot \frac{B^2}{m_0^3} (E_x + E_y + E_z) \right].$$

Wobei

$$D_1 = \frac{1}{N_1'} \left(\frac{2}{m_1} + \frac{1}{m_{II}} \right) + \frac{1}{N_2'} \left(\frac{2}{m_1} + \frac{1}{m_{II}} \right) + \frac{6}{N_0} \cdot \frac{1}{m_0},$$

$$D_2 = \left(\frac{1}{m_{II}} - \frac{1}{m_1} \right) \left(\frac{1}{2 N_1'} - \frac{1}{2 N_2'} \right); \qquad D_3 = \frac{1}{N_1'} \left(\frac{2}{m_1^2} + \frac{1}{m_1 m_{II}} \right) + \frac{1}{N_2'} \cdot \frac{3}{m_1 m_{II}} - \frac{1}{N_0} \cdot \frac{6}{m_0^2}$$

und

$$N_1' = 1 + \frac{B^2}{3} \left(\frac{2}{m_1^2} + \frac{1}{m_1 m_{II}} \right), \qquad N_2' = 1 + \frac{B^2}{m_1 m_{II}}.$$

a) Transversales Magnetfeld. Man sieht, daß die Widerstandsänderung abhängig ist von der Orientierung des Stromes. Wir wollen die Rechnung für beliebige Orientierung nicht durchführen. Im Falle hoher Feldstärken ist der Widerstand bei beliebiger Orientierung des Stromes proportional zum Quadrat des magnetischen Feldes, da der Koeffizient D_3 gegen Null geht.

b) Longitudinales Magnetfeld. Es folgt dann $E_x = E_y = E_z$ und

$$\sigma = n_1 e^2 \tau \left[\frac{1}{N_1'} \left(\frac{1}{m_1} + \frac{2}{m_{II}} \right) + \frac{1}{N_2} \cdot \frac{3}{m_1} + \frac{6}{m_0} + \frac{3 B^2}{m_1^2 m_{II}} \left(\frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_2} \right) \right]. \tag{15}$$

Für kleine Felder ergibt sich

$$\sigma = 6 n_1 e^2 \tau \left(\frac{1}{\mu'} + \frac{1}{m_0} \right) \left[1 - \frac{2 B^2}{3 m_1} \frac{\left(\frac{1}{m_I} - \frac{1}{m_{II}} \right)^2}{6 \left(\frac{1}{\mu'} + \frac{1}{m_0} \right)} \right]. \tag{15a}$$

Dieser Wert der Widerstandsänderung ist kleiner als der parallel zur Würfelkante oder Flächendiagonale. Für hohe Felder ergibt sich wieder Sättigung

$$\sigma_\infty = 3 n_1 e^2 \tau \left[\frac{2}{m_0} + \frac{3}{2 m_{II} + m_1} + \frac{1}{m_1} \right]. \tag{15b}$$

§ 8. Die quantitativen Verhältnisse

Im § 1 haben wir die Massenkoeffizienten m_0, m_1, m_{II} auf Grund der Annahme schwach gebundener Elektronen berechnet. Trotzdem unsere Ansätze Gleichung (3) und (4) über die Eigenwertverteilung vielleicht allgemeinere Bedeutung besitzen, wollen wir uns auf die Diskussion der Verhältnisse unter der Annahme fast freier Elektronen beschränken. Die einzigen Unbekannten in den Ausdrücken Gleichung (3a) und (4a) sind die Fourierkoeffizienten V und V'. Ferner wollen wir noch die vereinfachende Annahme machen, daß $V' = 0$, berücksichtigen also nur die Reflexion an den niedrigst indizier-

ten Netzebenen. Für $\frac{E_B}{|V|} = 10$ erhält man aus Gleichung (3a), (4a) und (7)

$$E_1 = E_2 = \zeta\left(m_1 = m\,;\quad m_{11} = \frac{m}{11}\,;\quad m_0 = \frac{3m}{7}\right).$$

D. h. es tritt dann keine Überlappung der beiden Zonen ein. Soll die Überlappung gering sein, so muß $\frac{E_B}{|V|}$ einen Wert besitzen, der nicht sehr von 10 abweicht. Die Berechnung dieses Verhältnisses kann etwa mit Hilfe des experimentell gemessenen Wertes der Hallkonstanten nach Gleichung (10b) geschehen. Legen wir etwa den Hallkoeffizienten von W[1]) zugrunde, das uns im nächsten Paragraphen noch beschäftigen wird

$$R_W = 1180 \cdot 10^{-6} \text{ elm. E.} = 1{,}311 \cdot 10^{-24} \text{ elst. E.}$$

Die zahlenmäßige Bestimmung von $\frac{E_B}{|V|}$ liefert den Wert 13,5. Damit ist

$$m_1 = m\,,\quad m_{11} = \tfrac{2}{29}\,m\,,\quad m_0 = \tfrac{3}{7}\,m\,.$$

Für die Lage der Grenzenergie und die Zahl n_1 der Elektronen eines ellipsoidförmigen Bereichs erhält man nach Gleichung (7)

$$n_1 = 2{,}3 \cdot 10^{20} \text{ Elektronen/cm}^3\,.$$

Am Leitungsvorgang beteiligen sich 12mal soviel Elektronen, also

$$n = 2{,}8 \cdot 10^{21}\,.$$

Da für W die Gitterkonstante $a = 3{,}151 \cdot 10^{-8}$ cm ist, so befinden sich im ccm $N = 6{,}4 \cdot 10^{22}$ Atome. Am Leitungsvorgang sind danach pro Atom nur etwa $^1/_{23}$ Elektron beteiligt.

Aus Gleichung (10c) folgt für die elektrische Leitfähigkeit im starken Magnetfelde parallel Würfelkante

$$\sigma_H = 5{,}04 \cdot \frac{n_1 m c^2}{\tau H^2} \qquad (10c')$$

und aus Gleichung (12b), wenn Magnetfeld parallel Flächendiagonale und Strom || Würfelkante

$$\sigma_H = 5{,}6\,\frac{n_1 m c^2}{\tau H^2}\,. \qquad (12b')$$

Die Anisotropie ist also hier nicht sehr groß; die Widerstandszunahme ist nach Gleichung (10c') größer als nach Gleichung (12b').

1) A. W. Smith, Phys. Rev. **8**, 79, 1916. Eine andere Wahl für den Wert von $\frac{E_B}{|V|}$ in der Nähe von 10 würde die quantitativen Verhältnisse der Widerstandsänderung nicht grundlegend verändern.

Aus Gleichung (13b) folgt für den Fall Magnetfeld || Flächendiagonale und Strom ebenfalls in Richtung der Flächendiagonale

$$\sigma_H = 11{,}6\,\frac{n_1 m c^2}{\tau H^2}\,. \qquad (13b')$$

Dieser Wert ist erheblich verschieden von den obigen Werten. Das vorliegende Modell liefert also beträchtliche Anisotropien.

Nach den Ergebnissen der vorigen Paragraphen geht der elektrische Widerstand im longitudinalen Magnetfeld einem Sättigungswert entgegen. Der Sättigungswert ist nach Gleichung (11b) für Kristallstäbe || der Würfelkante

$$\sigma_\infty = \frac{30{,}5\,n_1 e^2 \tau}{m}\,, \qquad (11b')$$

während der Leitfähigkeitswert ohne Magnetfeld ist

$$\sigma = 6\,n_1 e^2 \tau\left(\frac{1}{\mu'} + \frac{1}{m_0}\right) = \frac{54\,n_1 e^2 \tau}{m}\,.$$

Der Widerstand steigt also danach nicht ganz auf das Doppelte seines Wertes an. Parallel zur Flächendiagonale folgt aus Gleichung (14b):

$$\sigma_\infty = \frac{41{,}7\,n_1 e^2 \tau}{m}\,. \qquad (14b')$$

Wenn Stab und Magnetfeld || Raumdiagonale, so folgt aus Gleichung (15b)

$$\sigma_\infty = \frac{31{,}9\,n_1 e^2 \tau}{m}\,. \qquad (15b')$$

In allen Fällen liegt der Sättigungswert des longitudinalen Widerstandes unter dem Doppelten des Widerstandes ohne Magnetfeld. Außerdem ist bei großen Feldern die longitudinale Widerstandsänderung klein gegenüber der transversalen. Anders liegen die Verhältnisse bei niedrigen Feldstärken. Aus Gleichung (10a) folgt

$$-\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = 11{,}4\,\frac{B^2}{m^2}\,, \qquad (10a')$$

während für den Longitudinalfall aus Gleichung (11a) folgt

$$-\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = 3{,}38\,\frac{B^2}{m^2}\,. \qquad (11a')$$

Die longitudinale Widerstandsänderung ist danach zwar kleiner als die transversale, aber doch immerhin von derselben Größenordnung.

Der Annahme $\frac{E_B}{|V|} = 13{,}5$ entspricht der Fourierkoeffizient $|V| = 1{,}1$ eV.

§ 9. Vergleich mit der Erfahrung

Das einzige zweiwertige Metall kubisch-raumzentrierter Kristallstruktur ist *Ba*, doch liegen darüber keine Messungen vor. Vielleicht ist unser Modell auch übertragbar auf sechswertige Metalle kubisch-raumzentrierter Kristallstruktur. Besonders umfangreiches Material liegt für sehr reines *W* bei tiefen Temperaturen vor. Beim isolierten *W*-Atom sind zwei *s*-Elektronen vorhanden, während die übrigen Valenzelektronen sich in der unvollständigen *d*-Schale befinden. Infolge der stärkeren Bindung der *d*-Elektronen wird die scheinbare Masse dieser Elektronen wesentlich größer sein als die der *s*-Elektronen. Da die Widerstandsänderung proportional zu m^{-2} geht, wird der Beitrag der *d*-Elektronen zur Widerstandsänderung gering sein.

Bei Einkristallen hat man es mit Realkristallen zu tun, die gewisse, wenn auch kleine Verunreinigungen besitzen. Man kann diesen Verunreinigungen dadurch Rechnung tragen, daß man der Streuzeit τ einen Anteil zuschreibt, der dem Restwiderstand entspricht. Dieses Verfahren ist allerdings nur solange zulässig, als die Verunreinigungen selbst so klein sind, daß durch die Valenzelektronen der eingelagerten Fremdatome die Form der Grenzenergiefläche nicht wesentlich geändert wird. In genäherter Übereinstimmung mit den Experimenten von Justi und Scheffers[1]) stellen wir folgende Gesetzmäßigkeiten zusammen:

1. Der Widerstand im Magnetfeld ist bei hohen Feldern proportional zum Quadrat der Feldstärke. (Hier abgeleitet für die Fälle: Magnetfeld senkrecht zur Würfelkante und Magnetfeld parallel Raumdiagonale.)
2. Der Widerstand in starken Feldern wächst mit zunehmender Leitfähigkeit ohne Magnetfeld. Beide Größen sind einander proportional.
3. Die Widerstandsänderung in schwachen Magnetfeldern (oder höhere Temperaturen) wächst ebenfalls linear mit zunehmender Leitfähigkeit ohne Magnetfeld.
4. Die longitudinale Widerstandsänderung ist bei hohen Feldstärken klein gegenüber der transversalen.
5. Die Verhältniszahlen, die die Anisotropie des Widerstandes im Magnetfeld ausdrücken, sind näherungsweise unabhängig von Temperatur, Feldstärke und Reinheitsgrad, solange die Verunreinigungen selbst klein sind.

Bei niedrigen Feldstärken (bzw. höheren Temperaturen), wo die Widerstandsänderung selbst klein im Vergleich zum Widerstand ist, sind der Longitudinal- und der Transversaleffekt von derselben Größenordnung, der longitudinale aber kleiner. Dies steht in Übereinstimmung mit Versuchen von Kapitza[1]) an *Mo* bei 78° abs. (*Mo* der gleiche Metalltyp wie *W*.)

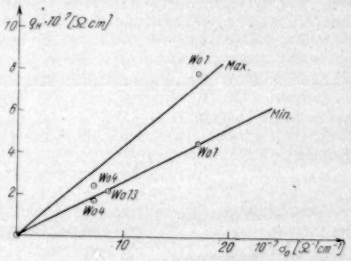


Fig. 3. Abhängigkeit der Widerstandszunahme von der Leitfähigkeit σ_0 ohne Magnetfeld für $H = 18{,}6$ KG nach Messungen von Justi und Scheffers (Maximal- und Minimalwert).

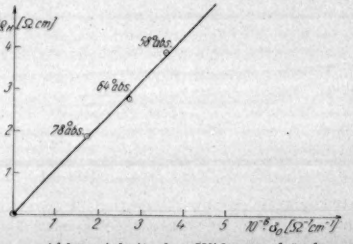


Fig. 4. Abhängigkeit der Widerstandsänderung $\Delta\varrho_H$ von der Leitfähigkeit σ_0 ohne Magnetfeld nach Messungen von Justi und Scheffers an *Wo* 2 bei $H = 18{,}6$ KG.

Die Gesetzmäßigkeiten 2 und 3 sind in Fig. 3 und 4 und in Tabelle I quantitativ verfolgt. In den Fig. 3 und 4 sieht man, daß die Meßpunkte näherungsweise auf einer Geraden durch den Nullpunkt liegen. Leider liegen nur wenig brauchbare Meßwerte vor. Fig. 3 bezieht sich auf den Fall großer Feldstärken, und es sind die Minimal- und Maximalwerte des Widerstandes im Magnetfeld $H = 18{,}6$ KG in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit ohne Magnetfeld eingetragen. Unter den aufgetragenen Minimalwerten befindet sich auch ein Meßwert an *Wo* 13. Dieser Kristall hat die Richtung der Würfelkante, die anderen, *Wo* 1 und *Wo* 4, sind nach der Flächendiagonalen orientiert. Das Widerstandsminimum tritt nach den Messungen immer dann auf, wenn das Magnetfeld die Richtung der

1) E. Justi und H. Scheffers, Physik. Zeitschrift **37**, 700, 1936 und Physik. Zeitschr. **38**, 891, 1937.

1) P. Kapitza, Proc. Roy. Soc. Lond. **123**, 292, 1929.

Würfelkante hat. Daß der Meßpunkt *Wo* 13 auf der Geraden durch die Meßpunkte von *Wo* 1 und *Wo* 4 liegt, entspricht einer Folgerung des § 5, wonach eine Drehung des Stromes senkrecht zum Magnetfeld, das die Richtung der Würfelkante hat, den Widerstand nicht beeinflußt.

Die Fig. 4 bezieht sich auf den Fall kleiner Widerstandsänderung bei höheren Temperaturen (58°, 64°, 78° abs.) und $H = 18{,}6$ KG in Abhängigkeit von der Leitfähigkeit ohne Magnetfeld. Die Messungen sind an einem Kristallstab ausgeführt.

Aus Gleichung (10c′) folgt für hohe Feldstärken

$$\varrho_H \cdot \varrho = \frac{H^2}{272\, n_1^2 e^2 c^2}\,.$$

Indessen aus Gleichung (10a′) folgt

$$\Delta\varrho^H \cdot \varrho = \frac{H}{276\, n_1^2 e^2 c^2}\,. \qquad (16)$$

Für große und kleine Widerstandsänderung müßten wir also etwa dasselbe für $\varrho^H \cdot \varrho$ und $\Delta\varrho^H \cdot \varrho$ bei gleichem Feld erhalten, während nach Tabelle I das letzte Produkt etwa viermal so groß ist als das erste. Immerhin ist größenordnungsmäßige Übereinstimmung vorhanden. In Tabelle I fällt der Wert von *Wo* 6b aus der Reihe. Dieser Kristall ist wesentlich unreiner als die übrigen. Die Verunreinigung ist offenbar schon zu groß, als daß man unsere Betrachtungen noch anwenden könnte.

Tabelle I

Abhängigkeit der transversalen Widerstandsänderung bei $H = 18{,}6$ KG vom Widerstand ohne Magnetfeld. Nach Messungen von Justi und Scheffers (Minimumwerte)

Kristall	Abs. Temperatur	$\varrho \cdot 10^{-7}\,\Omega$cm	$\Delta\varrho_H \cdot 10^{-7}$ Ω cm	$10^{14} \cdot \varrho \cdot \Delta\varrho_H$
Wo 1	20°	$59 \cdot 10^{-3}$	4,50	0,265
Wo 4	20°	0,139	1,71	0,238
Wo 13	20°	0,122	2,20[1]	0,248
Wo 6b	20°	0,270	1,80[1]	0,485
Wo 2	58°	2,80	0,39	1,09
	64°	3,72	0,28	1,04
	78°	5,76	0,19	1,07

Für den reinsten *W*-Kristall *Wo* 2 ist der Restwiderstand nicht gemessen worden. Unter Verwendung der Gesetzmäßigkeit 2 hingegen können wir den Rest- und Idealwiderstand von *Wo* 2 aus dem Widerstand im Magnetfeld bestimmen. Wir ziehen zu diesem Zweck die Messungen bei 20°, 14° und 4,2° abs. heran. Unterhalb von 4,2° war die Widerstandsänderung konstant. Daraus schließen wir, daß bei 4,2° der Widerstand ohne Magnetfeld schon praktisch mit dem Restwiderstand z zusammenfällt. Daher setzen wir:

$$\varrho_H^{4.2°} = \alpha \cdot \frac{1}{z}\,,$$

$$\varrho_H^{14°} = \alpha \cdot \frac{1}{\varrho_{id}^{14°} + z}\,,$$

$$\varrho_H^{20°} = \frac{\alpha}{\varrho_{id}^{20} + z}\,.$$

(α ein Proportionalitätsfaktor, ϱ_{id} = Idealwiderstand des reinen Metalls).

Daraus findet man

$$\varrho_{id}^{20°} = \frac{1 - \dfrac{\varrho_H^{20}}{\varrho_H^{4°}}}{\dfrac{\varrho_H^{20}}{\varrho_H^{4°}}}\,, \qquad \varrho_{id}^{14°} = \frac{1 - \dfrac{\varrho_H^{14°}}{\varrho_H^{4°}}}{\dfrac{\varrho_H^{14°}}{\varrho_H^{4°}}}\,.$$

Verwenden wir die über das Azimut gemittelten Widerstandswerte bei $H = 18{,}6$ KG, so folgt

$$\varrho_{id}^{20°} = 3{,}56\, z\,, \qquad \varrho_{id}^{14} = 0{,}79 z\,.$$

Den Proportionalitätsfaktor α können wir etwa aus den Messungen an *Wo* 13 zu $3 \cdot 10^{-15}$ bestimmen. Damit

$$z = 0{,}9 \cdot 10^{-9}\,[\Omega\text{cm}]$$

und

$$\frac{z}{\varrho_{273}} = 1{,}8 \cdot 10^{-4}\,, \qquad \frac{\varrho_{id}^{20}}{\varrho_{273}} = 6{,}6 \cdot 10^{-4}$$

$$(\varrho_{273} = 49 \cdot 10^{-7}\,[\Omega\text{cm}]).$$

Dieser Wert des Restwiderstandes liegt wesentlich unter dem von Meißner, Grüneisen und Goens[1]) verwendeten $\left(\frac{z}{\varrho_{273}} = 5{,}2 \cdot 10^{-4}\right)$. Eine Kontrolle der Rechnung hat man darin, daß ϱ_{id} mit abnehmender Temperatur rasch abfallen muß. Tatsächlich fällt unser ϱ_{id} von 20° abs. auf 14° abs. auf den 4,5. Teil ab, das ungefähr einem Abfall von T^4 entspricht. Außerdem bestimmt sich $\varrho_{id}^{20°}$ zu $6{,}6 \cdot 10^{-4}$, während Meißner, Grüneisen und Goens experimentell $5{,}6 \cdot 10^{-4}$ fanden.

Dagegen gestattet unser Modell keine quantitativ richtige Berechnung der Größe der Anisotropieverhältnisse. Nach Gleichung (10c′) und (12b′) beträgt die Anisotropie um einen Kristallstab ∥ zur Würfelkante nur etwa 10 Proz.

Wie schon früher erwähnt, können die Ansätze Gleichung (3) und (4) allgemeinere Bedeutung besitzen als die Störungsrechnung des § 1, die infolge der Größe der Fourierkoeffizienten

1) Auf $H = 18{,}6$ KG extrapoliert.

1) W. Meißner, Physik. Zeitschr. **29**, 897, 1928. — E. Grüneisen und E. Goens, Zeitschr. f. Phys. **44**, 615, 1927.

bei wirklichen Metallen, wie man sie aus Elektronenbeugungsversuchen[1]) ermittelt (Größenordnung 10 eV), nur eine sehr rohe Näherung sein wird. Demgemäß kommt auch den durch diese Methode gewonnenen Zahlwerten des § 8 kaum mehr als größenordnungsmäßige Bedeutung zu. Davon unberührt bleiben die allgemeinen Gesetzmäßigkeiten 1–5.

Trotz gewisser Unstimmigkeiten ist doch der Nachweis erbracht, daß W ein Metall ist, dessen Verhalten im Magnetfeld unserem Modell eines zweiwertigen Metalls zum mindesten qualitativ ziemlich nahe kommt. Der Beweis dafür, daß die hohe magnetische Widerstandsänderung wirklich durch gegenseitige Kompensation einer fast vollen und einer fast leeren Brillouinzone hervorgerufen wird, könnte erst durch genaue Messungen des Hallkoeffizienten geschehen, der bei den hohen Feldstärken für $\varphi = 0$ und $\varphi = 45°$ sehr kleine Werte besitzen müßte. Und es ist vor allem der Beweis erbracht, daß nach der Theorie nicht immer notwendig Sättigung eintreten muß und daß sich Longitudinal- und Transversaleffekt bei hohen Feldstärken hinsichtlich der Feldabhängigkeit ganz verschieden benehmen können.

Zusammenfassung

Es wird die Widerstandsänderung im longitudinalen und im transversalen Magnetfeld unter der Annahme einer isotropen Streuzeit und quadratischer Eigenwertverteilung für zweiwertige Metalle kubisch-raumzentrierter Kristallstruktur untersucht. Die scheinbaren Massen der Elektronen in den beiden sich überlappenden Brillouinzonen werden auf Grund der Annahme schwacher Bindung auf die Fourierkoeffizienten des elektrostatischen Potentials des Gitters zurückgeführt. Die transversale Widerstandsänderung ergibt sich in den untersuchten Fällen ($H \perp$ Würfelkante und $H \parallel$ Raumdiagonale) bei großen Feldern proportional zum Quadrat der Feldstärke, während die longitudinale Sättigungswerten zustrebt[2]). Das Verhalten bei der transversalen Änderung ist verursacht durch die gegenseitige Kompensation einer fast besetzten und einer fast leeren Brillouinzone. Dies hat auch zur Folge, daß der Hallkoeffizient bei hohen Feldstärken und gewissen Feldorientierungen gegen Null geht. Bei kleinen Widerstandsänderungen (Feld klein oder Temperatur hoch) sind der transversale und der longitudinale Effekt von derselben Größenordnung. Die Anisotropieverhältnisse werden unabhängig von Feld, Temperatur und dem Reinheitsgrad (solange die Verunreinigungen klein sind). Sowohl im Grenzfall großer wie kleiner Widerstandsänderung ist die Änderung proportional zur Leitfähigkeit ohne Magnetfeld. Diese Ergebnisse kommen dem Verhalten von W in starken Magnetfeldern und tiefen Temperaturen nach Messungen von Justi und Scheffers ziemlich nahe. Wenn das Magnetfeld schräg gegen die Kristallachsen orientiert ist, so ergibt sich, daß die Hallfeldstärke eine Komponente in Richtung des Magnetfeldes besitzt.

Berlin, 1. Institut für theoretische Physik.

(Eingegangen 18. Oktober 1937.)

1) H. Bethe, Ann. d. Phys. **87**, 55, 1928.

2) Ein ähnliches Verhalten hat neuerdings C. J. Milner, Proc. Roy. Soc. **160**, 207, 1937, an *Cd* gefunden.

Die Depolarisation des molekularen Streulichtes von wässrigen Elektrolytlösungen

Von Kurt Hogrebe[1])

Inhalt

A. Einleitung.
B. Allgemeine Betrachtungen.
C. Experimentelles.
1. Versuchsanordnung.
2. Reinigung.
3. Photographische Platte und Auswertung.
4. Fluoreszenz.
5. Kontrollversuche.
α) Staubprüfung.
β) „Wirksame" Spektralverteilung des Streulichtes.
6. Korrektionen.
D. Ergebnisse und Diskussion.
1. Ergebnisse (allgemeine Übersicht).
2. Diskussion.

A. Einleitung

Man kann sich von der Lichtstreuung in reinen Flüssigkeiten folgendes Bild machen: Nach Debye (1) ist jeder feste Körper und in gewisser Hinsicht auch jede Flüssigkeit von Schwankungswellen durchsetzt, die alle möglichen Richtungen und bis zu einer bestimmten oberen Grenze auch alle möglichen Frequenzen haben. Ein durch die Flüssigkeit gehender Lichtstrahl wird an diesen Wärmewellen gestreut, und zwar ergibt die Rechnung nach Brillouin (2) für diese Streuung eine Frequenzauswahlregel, die der Bragg-Bedingung in der Röntgenspektroskopie entspricht. Man kann sich daher formal das Licht an entsprechenden Wellenfronten reflektiert denken. Die durch die Wärmewellen verursachten Schwankungen des Brechungsindex sind relativ klein, so daß die Reflexion an einem Medium erfolgt, dessen Brechungsvermögen sich nur wenig von dem seiner Umgebung unterscheidet. Dann muß aber das Streulicht nach dem Brewsterschen Gesetz bei einem Beobachtungswinkel von 90° gegen den Primärstrahl

1) Leipziger Dissertation.

linear polarisiert sein; die Schwingungsebene des Lichtvektors steht senkrecht auf der Ebene, die durch die Einfallsrichtung des Primärstrahles und durch die Beobachtungsrichtung aufgespannt wird. Zu demselben Resultat in bezug auf die Polarisation kommt auch die ältere Theorie von Smoluchowski (3) und Einstein (4), die die Dichteschwankungen der Volumelemente auf thermodynamischer Grundlage statistisch betrachtet. Allein die Behandlung mit Hilfe der Wärmewellen liefert die inzwischen beobachtete sehr geringe Wellenlängenänderung des Streulichtes (5).

Die Experimente bestätigen die Aussagen über die Polarisation nur teilweise. Sie zeigen, daß dem linear polarisierten Streulicht noch natürliches Licht beigemengt ist. Während die Depolarisation bei den Gasen unmittelbar zu einer Aussage über die optische Anisotropie der Moleküle führt (6), konnte eine exakte analoge Theorie für Flüssigkeiten bisher noch nicht aufgestellt werden, da diese die Kenntnis des Ordnungszustandes der Moleküle in der Flüssigkeit voraussetzt. Qualitativ läßt sich nur folgendes sagen:

Auf Grund der Untersuchungen an Gasen und auch an Flüssigkeiten sind wir berechtigt anzunehmen (7), daß das linear polarisierte Streulicht mit der unverschobenen Rayleighlinie identisch und damit kohärenter Natur ist, während der natürlich schwingende Anteil im Streulicht zum größten Teil von den Rotations-Ramanlinien herrührt, also inkohärent ist (8, 9). Die Intensität des natürlichen Streulichtes muß daher, unabhängig vom Ordnungszustand der Moleküle, nahezu proportional der Anzahl der Moleküle sein; die Intensität des linear polarisierten Anteils dagegen wird stark von der gegenseitigen Lage der Moleküle abhängen, da hier die Möglichkeit einer Interferenz besteht. Folglich wird die Intensität nicht mehr proportional der Gesamtzahl der Moleküle sein, sondern sie ist bei Flüssigkeiten kleiner geworden. Die Änderung des Depolarisationsgrades beim Übergang vom Gas zur Flüssigkeit kann man daher als ein qualitatives Maß für den Ordnungszustand der Moleküle in der Flüssigkeit ansehen. Allerdings steckt in dieser Folgerung die Annahme, daß sich das optische Verhalten der Moleküle, vor allen Dingen ihre Anisotropie, nicht geändert hat.

Es liegt daher nahe, die Empfindlichkeit der Moleküle hinsichtlich ihres optischen Verhaltens auf bekannte äußere Einflüsse hin zu untersuchen. Künstliche elektrische oder magnetische Felder sind aber zu klein, um merkbare Effekte hervorzurufen und um überhaupt mit den Molekularfeldern verglichen werden zu können. Es bleibt daher die Einführung von starken inneren elektrostatischen Feldern durch Ionen. Ein Ion übt auf die Nachbarmoleküle Kräfte aus, die von der gleichen Größenordnung sind wie die, die Dipolmoleküle aufeinander ausüben. Zwar ist zu bemerken, daß die Struktur dieser Ionenfelder anders geartet ist als die der Kraftfelder der Dipolmoleküle. Jedenfalls muß es aber möglich sein, aus der Änderung des Depolarisationsgrades bei Ionenzusätzen qualitativ auf das Verhalten der optischen Anisotropie der Moleküle bei starken Feldern schließen zu können.

Versuche dieser Art sind bereits vor einiger Zeit angestellt worden. Venkateswaran (10) untersuchte die Depolarisation von einigen Säuren in Abhängigkeit von der Konzentration und erhielt in allen Fällen einen Anstieg des Depolarisationsgrades. Das Streulicht von einer Reihe von wässrigen Salzlösungen ist von Sweitzer (11) gemessen worden, jedoch nur in der Absicht, die Richtigkeit der Einstein-Smoluchowski-Cabannes-Formel für die Streuintensität zu prüfen. Auch hier zeigt sich in den meisten Fällen ein Anstieg der Depolarisation, besonders bei den Nitraten und Sulfaten.

Es hat sich bei allen Messungen der Lichtstreuung als vorteilhaft erwiesen, die Versuche wiederholt durchzuführen und möglichst auf verschiedene Art und Weise. Denn gerade bei der molekularen Lichtstreuung kann das Resultat oft gefälscht sein, da sich viele Fehlerquellen nicht ohne weiteres nachkontrollieren lassen. Ich denke hier vor allen Dingen an den Einfluß des Staubes, der gerade bei so schwach streuenden Substanzen wie Wasser das Ergebnis beeinträchtigen kann; z. B. schwankt der Literaturwert für den Depolarisationsgrad von Wasser zwischen 6 Proz. und 12 Proz. Aus diesem Grunde sollten die zum Teil schon ausgeführten Versuche mit einer anderen Reinigungsmethode wiederholt und diskutiert werden.

B. Allgemeine Betrachtungen

Die Absicht, auf Grund unserer jetzigen Kenntnisse irgendwelche Voraussagen darüber zu machen, wie sich die Polarisation des Streulichtes unter dem Einfluß von Ionen ändern wird, muß von Anfang an als aussichtslos erscheinen, da in die Betrachtungen zu viele Voraussetzungen eingehen, die nicht bekannt sind. Einmal hat, wie schon erwähnt, der Ordnungszustand der Flüssigkeit einen maßgeblichen Einfluß, ferner ist von der Struktur konzentrierter Elektrolytlösungen so gut wie nichts bekannt. Die von Debye und Hückel aufgestellte Theorie ist hier nicht mehr anwendbar, da sich eine Änderung des Depolarisationsgrades erst dann stärker bemerkbar macht, wenn die Voraussetzungen für diese Theorie nicht mehr erfüllt

sind. Drittens ist unbekannt, wieweit sich die Wechselwirkung der Ionen mit den Wassermolekülen und auch untereinander auf das optische Verhalten der Moleküle und Ionen auswirkt. Es wird daher nur möglich sein, rohe Modellbetrachtungen anzustellen, aus denen sich vielleicht einiges qualitativ folgern läßt.

Wir denken uns die Lösung hinreichend verdünnt, so daß bei den Ionen die gegenseitigen Deformierungen infolge der Coulombkräfte vernachlässigt werden können; und außerdem wollen wir annehmen, daß die Debyesche Ionenwolke in optischer Hinsicht noch nicht wirksam ist, d. h. daß sie infolge ihres höheren Ordnungszustandes noch nicht zu weiteren Interferenzen Anlaß gibt. Wir haben dann lediglich ein Ion zu betrachten, das von Wassermolekülen umgeben ist. Das gelöste Ion sei z. B. ein Chlorion. Der Elektronenaufbau und folglich auch das optische Verhalten dieses Ions ist edelgasähnlich; seine Anisotropie wird daher gleich Null sein. Die umgebenden Wassermoleküle lagern sich kugelsymmetrisch an das Ion an, und ihre Wirkung auf das Ion ist daher radial und kugelsymmetrisch. Deswegen wird sich nur die Polarisierbarkeit etwas ändern, während die optische Isotropie in erster Näherung erhalten bleibt. Wenn nun die Wassermoleküle nicht beeinflußt würden, müßte man demnach erwarten, daß der Depolarisationsgrad mit wachsender Konzentration abnimmt, falls auch das Kation edelgasähnlich ist. Es üben aber nun die starken elektrostatischen Kräfte der Ionen Richtwirkungen auf die Wasserdipole aus, denen indessen die Temperaturbewegung entgegenwirkt. Außerdem beeinflussen die Ionen auch die Elektronenhüllen der Wassermoleküle; einmal werden wir eine Anziehung der Elektronen haben und dann bei den Anionen eine Abstoßung. In beiden Fällen aber wird die Hülle einseitig beeinflußt. Wegen der gleichzeitigen Richtwirkung auf die Wasserdipole erstreckt sich die Deformation der Elektronenanordnung im Mittel in der Momentenachse, d. h. die Deformation wird, abgesehen von ihrer Größe, für alle Moleküle in der annähernd gleichen Art erzwungen. Da man beim Wassermolekül annehmen darf, daß die Achse der größten optischen Polarisierbarkeit annähernd mit der Momentachse zusammenfällt, wird wegen der elektrischen Ladungen der Ionen die optische Anisotropie des Wassers ansteigen. Daher erhöht sich im allgemeinen die Depolarisation auf Grund dieses Effektes. Ob allerdings für eine Salzlösung diese zunehmende Anisotropie des Wassers oder die angenommene Symmetrie der Ionen für die Polarisation des gesamten Streulichtes den maßgeblichen Ausschlag gibt, kann nicht weiter entschieden werden. Vermutlich werden beide Effekte von der gleichen Größenordnung sein und sich daher im Mittel gerade kompensieren, der Depolarisationsgrad der Lösung ändert sich nur wenig.

Nun wird aber ein wesentlicher Teil des natürlichen Lichtes von den Rotations-Ramanlinien geliefert. Es muß daher berücksichtigt werden, wieweit die Intensität dieser Ramanlinien durch die Ionenladung beeinflußt wird. Ganz allgemein wird in einem elektrischen Feld ein entartetes Energieniveau aufgespalten, die Eigenfunktionen und damit auch die Übergangswahrscheinlichkeiten erhalten eine andere Form, so daß neben einer Frequenzänderung auch noch eine Intensitätsänderung auftritt. Diese komplizierten Vorgänge lassen sich bei den Gasen wiederum durch die Anisotropie beschreiben (12), und zwar folgt, daß die Intensität der Rotations-Ramanlinien unmittelbar mit der Anisotropie des Moleküls wächst. Beim Übergang zur flüssigen Phase kann man daher diese Änderung der Ramanlinien formal durch die Anisotropiestreuung mit berücksichtigen, sie braucht also nicht gesondert betrachtet zu werden.

Wesentlich anders liegen die Verhältnisse, wenn das streuende Ion nicht mehr kugelsymmetrisch, sondern selbst anisotrop ist, wie es z. B. beim NO_3^--Ion der Fall ist. Zu der Anisotropiestreuung des Wassers kommt noch der unpolarisierte Anteil dieses Ions hinzu, der Depolarisationsgrad der Lösung steigt dann entsprechend der Anisotropie des Ions stärker an als bei den edelgasähnlichen Ionen. Die oben besprochene Änderung der Elektronenstruktur des Wassers durch die elektrostatischen Kräfte wird dabei von der gleichen Größenordnung wie z. B. bei einem Cl^--Ion sein.

Auf Grund dieser modellmäßigen Betrachtung können wir schließen, daß eine Depolarisationsgradänderung in wässrigen Elektrolytlösungen in der Hauptsache dem Einfluß der Ionen auf das Wasser und der Anisotropie der Ionen zugeschrieben werden kann. Dabei bleibt es dem Experiment vorbehalten, zu entscheiden, welcher der beiden Effekte am größten ist.

C. Experimentelles

1. Versuchsanordnung

Zur Bestimmung der Depolarisation des Streulichtes wurde die auch bei den anderen Forschern gebrauchte Anordnung angewandt (13). Das Licht einer mit 5 Ampere betriebenen Bogenlampe, die später durch eine Wolframpunktlampe W (Fig. 1) von 7,5 Ampere ersetzt wurde, wurde zunächst durch eine Kondensorlinse L_1 gesammelt und dann mit einer zweiten Linse L_2 genau im Mittelpunkt der Streukugel S

abgebildet. Um einen genau begrenzten Strahl zu erhalten, wurde in die Abbildungsebene der ersten Linse eine kreisrunde Blende B_1 von 1 mm Durchmesser gebracht. Die zweite Linse war dann so angeordnet, daß der Lichtstrahl in der Mitte der Streukugel, also an seiner schmalsten Stelle, eine Breite von 1,4 mm hatte. Diese Breite wurde durch das Aufspaltungsvermögen des Kalkspates vorgeschrieben. Wenn dieser auch

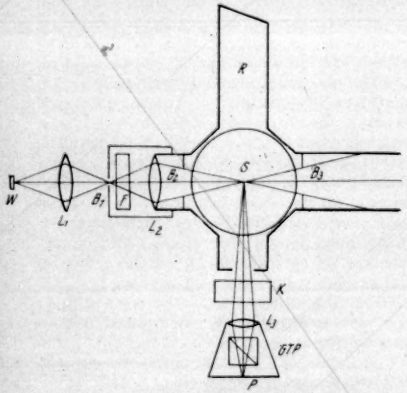


Fig. 1. Versuchsanordnung.

die beiden Bilder um 2,7 mm voneinander trennte, so erwies es sich doch für die Auswertung der photographisch ermittelten Streuintensitäten als zweckmäßig, zwischen beiden Bildern ein Dunkelfeld zu haben, das annähernd dieselbe Breite besaß wie die Bilder selbst. Zwei Blenden, B_2 und B_3, grenzten zur Vermeidung von Fremdlicht, das bei diesen kleinen Intensitäten oft das Resultat fälschen kann, den einfallenden Lichtstrahl vor und hinter der Streukugel so ab, daß der Strahl selbst noch ungehindert hindurchging, seitliches Fremdlicht dagegen aufgehalten wurde. Als Hintergrund für das Streulicht diente ein 15 cm langes, geschwärztes Rohr, dessen Rückwand schräg gestellt war, um direkte Reflexion zu vermeiden.

Das Verhältnis der Intensitäten der horizontal schwingenden Streulichtkomponente, d. h. der Komponente, deren elektrischer Vektor in der Ebene des einfallenden Strahles und der Beobachtungsrichtung schwingt, zu der vertikal schwingenden Komponente wurde in der üblichen Weise auf photographischem Wege bestimmt. Ein Kalkspat K von 2,5 cm Dicke spaltete das Streulicht in die beiden Komponenten auf, und eine Linse L_3 bildete dann das Streuvolumen in der Flüssigkeitskugel unmittelbar als zwei Bilder auf der photographischen Platte P ab. Schon bei den ersten Versuchen erwies es sich als störend und vor allen Dingen als Ungenauigkeitsquelle, daß die beiden Intensitäten, die auf photographischem Wege verglichen werden sollten, sich ungefähr um den Faktor 10 unterschieden. Ein Vergleich von zwei Schwärzungen auf einer Platte ist aber dann immer am genauesten, wenn sich die beiden Schwärzungen nur wenig voneinander unterscheiden. Ein Glan-Thomson-Prisma GTP zwischen der Abbildungslinse und der photographischen Platte sollte daher durch eine passende Stellung die beiden Streulichtbilder auf annähernd gleiche Intensität bringen. Bildet die Schwingungsebene des Prismas mit der Horizontalen den Winkel φ, so wird von der horizontal schwingenden Streukomponente I_h der Teil $I_h \cdot \cos^2\varphi$ und von der vertikal schwingenden Komponente I_v der Teil $I_v \cdot \sin^2\varphi$ hindurchgelassen. Durch Vergleich der Schwärzungen auf der Platte erhält man dann für das Verhältnis der beiden Komponenten:

$$\varrho' = \frac{I_h \cdot \cos^2\varphi}{I_v \cdot \sin^2\varphi} = \frac{\varrho}{\mathrm{tg}^2\varphi}\,; \qquad \varrho = \mathrm{tg}^2\varphi \cdot \varrho'\,.$$

Hier bedeutet ϱ den Depolarisationsgrad des Streulichtes. Ist $\mathrm{tg}^2\varphi = \varrho$, so wird $\varrho' = 1$, die Schwärzungen auf der Platte sind also gleich. Für jede Substanz wurde das Prisma so eingestellt, daß der Unterschied der Schwärzungen auf der Platte niemals größer als 20 Proz. war. Die Bestimmung des Winkels φ geschah gesondert auf einer optischen Bank. Mit einem Teilkreisnikol wurde bei einer starken Lichtquelle (Bogenlampe) durch Dunkelstellung die Lage der Schwingungsebene des Prismas mit der Lage der Schwingungsebenen des Kalkspats verglichen. Der Winkel φ konnte dabei mit einem Fehler von 2′ bestimmt werden, was bei einem Depolarisationsgrad von 6 Proz. eine Unbestimmtheit von 0,5 Proz. absolut in dem Faktor $\mathrm{tg}^2\varphi$ bedeutet.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, anstatt mit einem parallelen Primärstrahl in dem Brennpunkt eines konvergenten Lichtkegels zu beobachten. Abgesehen von der höheren Intensität, kann man dann die gesamte Umgebung des Strahls mit photographieren, und man hat somit eine Kontrolle, ob noch Fremdlicht vorhanden ist. Diese Möglichkeit fällt jedoch fort, wenn erst das Streulicht selbst ausgeblendet wird. Denn wenn die Schwärzung zwischen den beiden Bildern genau auf den Schleierwert der Platte absinkt, so ist das ein Beweis dafür, daß kein Fremdlicht mehr vorhanden ist. Diese Methode hat jedoch gegenüber der mit dem parallelen Lichtstrahl den Nachteil, daß die Bezugsebenen für die vertikale und horizontale Komponente

nicht mehr genau definiert sind. Wenn wir keine Wechselwirkung zwischen den streuenden Volumelementen annehmen, kann nach Gans (14) der hierdurch verursachte Fehler rechnerisch bestimmt werden; die abgeleitete Formel gilt exakt zwar nur für Gase, läßt sich aber, besonders wenn die Divergenz des Strahls nicht zu groß ist, mit guter Näherung auch für Flüssigkeiten anwenden. Auf die Korrektionsformel selbst soll später noch eingegangen werden.

2. Reinigung

Sehr wichtig bei allen molekularen Streulichtuntersuchungen ist das Problem der Reinigung. Man sieht sich hier in die unangenehme Lage versetzt, den Einfluß von Staubteilchen festzustellen, die auf gewöhnliche optische Weise oder sogar im Ultramikroskop nicht mehr wahrzunehmen sind. Als einziges Argument für die angenäherte Richtigkeit der Messung bleibt nur ein Vergleich der Streuintensitäten verschiedener Substanzen mit den rechnerisch aus der Einsteinschen Theorie ermittelten Werten. Auf diese Weise zeigte es sich, daß die von Martin (15) angegebene Methode der Vakuumdestillation zu dem besten Reinigungsgrad führt. Hierbei wird unter Luftabschluß im Vakuum bei möglichst geringer Temperaturdifferenz die Flüssigkeit aus einem Kolben mehrmals in das Streugefäß hinüberdestilliert, bis die Substanz auch das Gefäß gereinigt hat.

Diese schöne Methode läßt sich bei Elektrolytlösungen nicht anwenden, ebenfalls auch nicht das mit Erfolg benutzte Verfahren der Elektrophorese. Es bleibt daher nur die Filtration und die von Sweitzer (11) angewandte Methode der Fällung des Staubes nach Spring (16) durch Einhüllen von Aluminiumhydroxyd. Bei der Wahl wurde die zweite Art der Reinigung deswegen verworfen, weil einmal die Bildung von Aluminiumhydroxyd in der Lösung die Substanz in nicht kontrollierbarer Weise beeinflussen kann, da fremde Stoffe hinzugefügt werden, und zweitens weil mit dem Hineinbringen von anderen Chemikalien die Möglichkeit einer neuen Fluoreszenz besteht, die mit dem zu untersuchenden Stoff nichts mehr zu tun hat und das Resultat merklich ändern kann. Die Lösungen wurden deshalb durch Filtration gereinigt. Dies hat außerdem noch den Vorteil, daß alle Lösungen in der gleichen Weise behandelt werden; eine Änderung des Depolarisationsgrades ist deswegen genauer festzustellen als ihre Absolutgröße, da sich irgendwelche Fehler, die durch ungenügende Reinigung hineinkommen, zum Teil beim Vergleich der Polarisationen herausheben.

Für die Filtration wurde eine Beobachtung der Kolloidchemiker ausgenutzt, daß ein dickes Filter mit verhältnismäßig gleicher Porengröße auch Staubteilchen zurückhält, deren Durchmesser sogar um zwei Zehnerpotenzen kleiner ist als die Porengröße. Auf Ultrafiltration konnte daher verzichtet und das im Handel erhältliche Schott-Filter Nr. 5 gebraucht werden, dessen mittlere Porengröße zu ungefähr 1 μ angegeben wird.

Ein wesentlicher Punkt bei der Reinigung ist die Staubfreiheit des Streugefäßes. Man erreicht diese am einfachsten dadurch, daß man in analoger Weise zu dem Destillationsverfahren von Martin das Gefäß mit der bereits gereinigten Flüssigkeit häufig ausspült. Von Gans (17) ist diese Methode in der Weise umgebildet worden, daß er durch die Streukammer tagelang die ultrafiltrierte Flüssigkeit tropfen ließ. Dies Verfahren benötigt jedoch viel Flüssigkeit. Es wurde daher das Streugefäß so gebaut, daß die Substanz, mit der die Kugel ausgespült worden war, wieder zurück über das Filter gegossen werden konnte. Wegen der hohen Löslichkeit von gewöhnlichem Glas in Wasser wurde selbstverständlich hier wie auch bei den späteren Versuchen nur Jenaer Geräteglas verwandt.

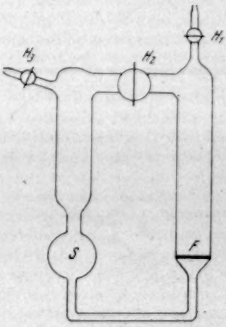


Fig. 2. Erstes Filtriergefäß.

Die bereits schon möglichst staubfreie Flüssigkeit wird durch den Hahn H_1 (Fig. 2) eingefüllt, Hahn H_2 bleibt geschlossen. Aus der Streukugel S wird dann die Luft durch den Hahn H_3 abgesaugt, so daß ein Unterdruck entsteht, der die Flüssigkeit durch das Filter F in die Kugel hinübersaugt. Über ein gutes Staubfilter und durch den Hahn H_1 steht die Luft über der Flüssigkeit in dem Filtriergefäß mit der Außenluft in Verbindung. Je nach der Viskosität der Lösung wurden in $^1/_2$–3 Stunden etwa 150 cm^3

Flüssigkeit filtriert, die die Streukugel, die ein Volumen von 70 cm^3 hatte, gut durchspülten. Nach der Filtration wurde die Luft über dem Filter abgesaugt (wobei etwa vorhandener feinverteilter Staub mit fortgerissen wurde), der Hahn H_2 geöffnet und die Flüssigkeit wieder zurück ins Filtriergefäß geschüttet. Das Verfahren wurde so lange wiederholt, bis das Streugefäß staubfrei war; im allgemeinen waren hierzu 7—8 Filtrationen nötig. Zur Kontrolle auf Staubfreiheit wurde in der Streukugel das Licht einer sehr starken Bogenlampe als Brennpunkt abgebildet, so daß eine große Intensität zur Verfügung stand. Als staubfrei galt die Flüssigkeit, wenn unter einem Winkel von nahezu 0° gegen den einfallenden Strahl keine szintillisierenden Staubteilchen zu sehen waren. Nach Messungen von Traube und Klein (18) ist es möglich, auf diese Weise noch Staubteilchen von einer Größe von $5 \cdot 10^{-6}$ cm zu erkennen! Einige Versuche zeigen weiter, daß die Depolarisation selbst dann, wenn unter 0° einige Teilchen sichtbar waren, sich nicht meßbar ändert, solange unter 90° noch kein Staub zu sehen war. Zur weiteren Kontrolle wurde nach dem Vakuumdestillationsverfahren Wasser bei einer Temperaturdifferenz von 4° C gereinigt und dessen Depolarisationsgrad bestimmt. Innerhalb der Fehlergrenzen ergaben aber das filtrierte und das destillierte Wasser für die Streulichtpolarisationen denselben Wert, ein Zeichen dafür, daß beide gleich staubfrei sind.

3. Photographische Platte und Auswertung

Mit besonderer Vorsicht mußte die photographische Platte behandelt und ihre Schwärzungen ausgewertet werden, wenn man die Fehlergrenzen möglichst klein halten will. Auf die Agfa-Isochrom-Platte wurde nach einigen Vorversuchen verzichtet und die im wesentlichen blauempfindliche Agfa - Spektral - blau - ultrarapid-Platte verwandt. Der Vorzug dieser Platte besteht einmal in ihrer höheren Empfindlichkeit (die Belichtungszeit konnte gegen die Isochromplatte um 40 Proz. gekürzt werden) und dann in ihrer fast ausschließlichen Blauempfindlichkeit. Im grünen Spektralbereich ist die Platte schon ziemlich unempfindlich (vgl. weiter unten). Die Entwicklung der Aufnahmen geschah im Dunkeln nach Zeit (5 Min. bei 18° C) mit Metol-Hydrochinon in Verdünnung 1:4. Ebenso war die Dauer der Fixierung und des Wässerns für alle Platten gleich. Auf diese Art und Weise sollten alle die Schwankungen, die durch die Entwicklung und durch die weitere Behandlung bedingt sind, möglichst klein gehalten werden.

Die Bestimmung der Plattenschwärzung geschah mit einem Zeißschen Registrierphotometer. Da es für die Auswertung nicht allein auf die maximale Schwärzung der beiden Bilder ankommt, sondern auch auf die gesamte Form der Intensitätskurve, wurden die Aufnahmen mit dem sehr engen Spalt von 20—25 μ photometriert. Das Übersetzungsverhältnis war hierbei 1:40. Die Empfindlichkeit des Fadenelektrometers wurde so eingestellt, daß sich für die Auswertung der Kurven die größtmögliche Genauigkeit ergab.

Zur Umrechnung der Schwärzung in Lichtintensitäten wurde auf dieselbe Photometeraufnahme unter den gleichen Bedingungen ein Schwärzungskeil aufgezeichnet, der durch Kopieren eines linearen Ilford-Keiles hergestellt worden war, wobei, um das Schwarzschild-Gesetz zu umgehen, die Belichtungszeit bei blauem Licht gleich der Belichtungsdauer einer Streulichtaufnahme war. Aufnahmen mit sehr verschiedenen Belichtungszeiten zeigten jedoch, daß für diese Plattensorte der Schwarzschild-Exponent praktisch gleich eins ist. Es brauchte also in diesem Falle nicht allzusehr auf die gleiche Belichtungszeit geachtet zu werden. Die Entwicklung des Schwärzungskeiles geschah selbstverständlich unter denselben Bedingungen wie die einer Streulichtaufnahme.

Es ist für die Auswertung praktisch, wenn die Schwärzung bereits im geradlinigen Teil des Vergleichskeiles liegt. Dies ist besonders für die Eliminierung des Schleiers wichtig. Ist nämlich dessen Schwärzung zu klein, so fällt die Vergleichsstelle beim Intensitätskeil bereits in den unteren Teil der Kurve, also in ein Gebiet, in dem die Kurve ziemlich flach verläuft. Eine genaue Zuordnung ist daher unmöglich. Eine Vorbelichtung der Platte, ebenfalls mit blauem Licht entsprechend dem Streulicht, sollte den Schleier oder jetzt besser den Schwärzungsuntergrund so weit heben, daß der Schwellenwert gerade überschritten ist. Hierbei ist die Platte außerdem noch empfindlicher geworden.

Wie schon oben erwähnt, genügt es für die Bestimmung des Intensitätsverhältnisses der beiden Streulichtbilder nicht, nur die maximalen Schwärzungen zu vergleichen, und zwar aus folgendem Grunde (19): Der Brechungsindex des Kalkspates ist für die beiden Schwingungen verschieden, es ist also nicht möglich, die Bilder gleichzeitig scharf auf der Platte abzubilden. Ist das eine Bild scharf gezeichnet, so müßte, wenn man von Sekundärstreuung in der gesamten Optik absieht, die auszuwertende Intensitätskurve für dieses Bild die Gestalt einer Ellipse haben, während die andere Kurve irgendwie verbreitert ist. Es ist daher zweckmäßig, keins der beiden Bilder scharf abzubilden, sondern beide gleich unscharf, d. h. die Einstellung geschieht

so, daß die Platte sich in der Mitte zwischen beiden Abbildungsebenen befindet. Man kann dann mit guter Näherung sagen, beide Bilder haben die gleiche Form der Intensitätskurve, die nun aber keine Ellipse mehr ist, sondern irgendwie davon abweicht. An einer Reihe von Aufnahmen zeigte es sich, daß die Kurve sich gut durch eine Sinuskurve darstellen läßt, was die Auswertung sehr erleichterte. Denn zum Vergleich der Intensitäten muß man die Gesamtintensitäten der beiden Bilder heranziehen, was also bedeutet, daß der Flächeninhalt der beiden Kurven miteinander verglichen werden muß. Im Falle der Sinuskurve braucht man nicht mehr die Fläche zu planimetrieren oder auszumessen, sondern es genügt zu ihrer Bestimmung die Kenntnis der Höhe der Kurve und ihre Breite an einer bestimmten Stelle, z. B. in halber Höhe. Dann ist die Intensität gleich dem Produkt aus der Höhe, Breite und einer universellen Konstanten, die aber bei der Verhältnisbildung herausfällt. Der bei diesem Verfahren entstehende Fehler ist um so kleiner, je mehr die Differenz zwischen der wahren und gemessenen Fläche sich einer linearen Funktion der absoluten Größe der Fläche nähert. Bei vollständiger Linearität fällt der Fehler beim Vergleich der beiden Flächen heraus. Dies letzte scheint bei den betrachteten Aufnahmen der Fall gewesen zu sein; denn die auf exakte Weise und die nach diesem Näherungsverfahren bestimmten Depolarisationsgrade stimmen innerhalb der durch die Ausmessung bedingten Fehlergrenzen überein.

4. Fluoreszenz

Sweitzer (11) macht in seiner Arbeit bereits darauf aufmerksam, daß bei einigen Substanzen Fluoreszenz vorhanden sein kann. Es soll hier das gleiche Verfahren zur qualitativen Bestimmung des Fluoreszenzlichtanteiles im Streulicht eingeschlagen werden, wie es Sweitzer angegeben hat. Wir gehen von der Voraussetzung aus, das Fluoreszenzlicht werde fast nur vom ultravioletten Licht des Primärstrahles angeregt. Seine Intensität muß also abnehmen, wenn in den Gang des Primärstrahles ein Chininsulfatfilter (vgl. Fig. 1, Filter F) eingeschaltet wird. Aus der Änderung des Depolarisationsgrades kann dann die Abnahme der Fluoreszenz quantitativ bestimmt werden, wenn man die naheliegende Annahme macht, daß das Fluoreszenzlicht aus natürlichem Licht besteht. Ohne Chininsulfatfilter ist der Depolarisationsgrad

$$\varrho' = \frac{I_h + \frac{I_f}{2}}{I_v + \frac{I_f}{2}} \quad \text{und mit Filter} \quad \varrho = \frac{I_h}{I_v}.$$

I_h, I_v = horizontal bzw. vertikal schwingende Komponente. I_f = Fluoreszenzlicht.

Daraus folgt:

$$I_f = \frac{2 \cdot (\varrho' - \varrho)}{(1 + \varrho)(1 - \varrho')},$$

wenn

$$I_h + I_v = 1.$$

I_f kann als qualitatives Maß dafür angesehen werden, wie weit das Resultat überhaupt noch durch Fluoreszenz gefälscht sein kann. Es wurden für jede Lösung einige Aufnahmen mit und einige ohne Chininsulfatfilter gemacht und daraus I_f bestimmt. Die Resultate zeigen aber keinen Gang mit der Konzentration (vgl. weiter unten $NaNO_3$), auch scheint kein Zusammenhang mit der Ionenart vorhanden zu sein. Es muß sich folglich um irgendwelche zufällige Verunreinigungen handeln; denn bekanntlich genügen schon geringe Spuren einer fluoreszierenden Substanz, um eine im Vergleich zur Lichtstreuung starke Störstrahlung hervorzurufen. Es mußte deshalb ein Hauptaugenmerk auf die chemische Reinheit der Substanz gerichtet werden. Das Wasser wurde zweimal in einer Quarzapparatur destilliert, und der Versuch zeigt, daß diese Reinheit genügt. Bei den Chemikalien wurden nur Salze von Kahlbaum mit der Bezeichnung „reinst pro analysi" verwandt. Eine weitere Reinigung war nicht erforderlich, da der Effekt verhältnismäßig klein ist. Die Herstellung der Lösung geschah außerdem möglichst unter Luftabschluß. Daß sich bei dem Zwischenschalten eines Lichtfilters eine Dispersion des Depolarisationsgrades bemerkbar macht, ist wohl nicht zu befürchten (20), da die Verschiebung des Spektralgebietes gering ist (vgl. weiter unten).

5. Kontrollversuche

α) Staubprüfung

Es ist bei allen Messungen mit molekularem Streulicht ein Nachteil, daß es kein bestimmtes Mittel gibt, welches nachzuprüfen gestattet, ob und wie weit ein Ergebnis durch Fremdbestandteile, wie Staub oder aus der Glaswand gelöste Stoffe, gefälscht ist. Man ist einzig und allein darauf angewiesen, möglichst viele Messungen nach möglichst vielen Methoden zu machen. Leider ist aber deren Zahl sehr beschränkt. In der vorliegenden Arbeit kam eigentlich nur die Filtration in Frage. Es wurde versucht, die von Sweitzer angewandte Methode der Reinigung durch Ausfällung mit Aluminiumhydroxyd zu wiederholen, dies mußte aber aufgegeben werden, weil es sich zeigte, daß die Lösung zwar staubfrei wurde, aber ein völlig staubfreies Absaugen in dre Art, wie es Sweitzer angibt, nicht gelang: Die Lösungen waren immer durch vagabundierenden Staub verunreinigt. Es blieb also nur

übrig, verschiedene Filter zu verwenden, um aus einer eventuellen Abnahme oder Zunahme des Depolarisationsgrades Schlüsse auf den Staubgehalt der Flüssigkeit zu ziehen.

Seit einiger Zeit werden Ultrafilter nach Zsigmondy in den Handel gebracht, von denen die allerfeinsten eine mittlere Porengröße von ungefähr $5 \cdot 10^{-6}$ cm haben. Falls also die mit dem Schottfilter Nr. 5 gereinigte Flüssigkeit noch meßbar Staub enthielte, müßte sich bei einer Filtration mit diesen Ultrafiltern eine Änderung zeigen, da dessen Porengröße 500mal kleiner ist. Es wurden daher mit Membranfiltern verschiedene Versuche angestellt. Hierbei erwies sich das von Gans (17) angegebene Durchflußverfahren als das günstigste (Fig. 3). Die

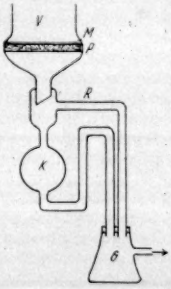


Fig. 3. Zweite Filtrieranordnung.

Flüssigkeit wird in den Vorratsraum V über den Membranfilter M gegossen. Als poröse Unterlage für das Filter diente eine gesinterte Glasplatte P von 1 cm Dicke und 15 cm Durchmesser, die aus demselben Material wie das Schott-Filter Nr. 2 bestand. Die Flüssigkeit tropft durch den Trichter in die Streukugel K, die diesmal fest in die Beobachtungsapparatur eingebaut ist. Ist die Kugel gefüllt, so nimmt das Gefäß G die überschüssige Substanz auf. Zur Beschleunigung der Filtration wird das Gefäß mit der Kugel luftleer gepumpt. Das Rohr R dient dazu, die in der Flüssigkeit gelöste Luft, die jetzt bei dem Unterdruck frei wird, unmittelbar abzusaugen, so daß sie die Streukugel nicht zu passieren braucht. In dieser Anordnung konnte das Gefäß in ungefähr 3 Tagen bei fortwährendem Hindurchtropfen staubfrei gemacht werden bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 1 cm^3 in 3 Minuten. — Bei der Bestimmung der Depolarisation von Wasser und einigen Salzlösungen zeigte sich kein Unterschied gegenüber den nach der oben beschriebenen Methode erhaltenen Werten, ein Zeichen, daß der Einfluß des Staubes bei den Messungen nicht mehr groß sein kann. Da dieses Verfahren mehr Zeit beansprucht und viel Flüssigkeit verlangt, wurde es zugunsten des Reinigungsverfahrens mit dem Schott-Filter wieder fallen gelassen.

Es gibt auch noch eine andere Möglichkeit, etwas über die Wirkung von Staubteilchen zu erfahren. Bei der Filtration nach der zuerst beschriebenen Methode wird nach jedem Filtrationsprozeß der Staub etwas abnehmen, und zwar ist es wahrscheinlich, daß zuerst die größten Teilchen verschwinden und dann langsam nach einer Reihe von Filtrationen auch Staubteilchen von kleinerem Radius. Man hat somit einen annähernd kontinuierlichen Gang der Staubverteilung von der groben Verunreinigung zu Beginn des Verfahrens bis zum Schluß, wo der zur Messung notwendige Reinigungsgrad erreicht ist. Es liegt daher nahe, einmal zu untersuchen, wie sich der Depolarisationsgrad nach jedem Filtrierprozeß geändert hat. Von Staubteilchen, die von der Größenordnung der Lichtwellenlänge sind, wird man erwarten, daß sie das Licht beugen oder gar reflektieren. Bei natürlicher Einstrahlung muß somit das Streulicht des Staubes beinahe vollständig depolarisiert sein. Entfernt man die großen Teilchen, was ziemlich leicht möglich ist, so bleiben Staubteilchen zurück, die im Sinne der Mieschen Theorie (21) vom elektromagnetischen Feld polarisiert werden und wiederum der Mittelpunkt einer Kugelwelle sind. Die Natur dieser Streustrahlung hängt aber von der Gestalt der Staubteilchen ab. Nimmt man an, daß sie annähernd Kugelgestalt haben, so muß ihr Streulicht fast vollständig polarisiert sein. Die Verteilung des Staubes kann als ungeordnet angesehen werden, die Teilchen werden daher wie ein Gas streuen, und der Depolarisationsgrad dieser Streustrahlung wird nicht wie bei Flüssigkeiten infolge einer Interferenz größer sein als man zunächst aus der optischen Anisotropie der Teilchen schließen sollte. Im allgemeinen wird man erwarten, daß die Polarisation des Streulichtes hier größer ist als die der reinen Flüssigkeit selbst. Die Depolarisation des Gesamtstreulichtes wird also klein sein. Sie muß aber mit zunehmender Reinigung ansteigen, um schließlich asymptotisch den Wert der reinen Flüssigkeit zu erreichen.

Ein entsprechender Versuch wurde durchgeführt, und Fig. 4 gibt sein Resultat wieder. In der Abszisse sind die Anzahl der Filtrationen aufgetragen und in der Ordinate der gemessene Depolarisationsgrad. Zu Beginn des Versuches war die Flüssigkeit bereits schon so weit gereinigt, daß keine Staubteilchen von der Größe der Lichtwellenlänge mehr vorhanden waren. Die Kurve zeigt zuerst den erwarteten Anstieg, erreicht dann ein Maximum, um sich schließlich dem Grenzwert zu nähern. Während der

allgemeine Verlauf erklärbar ist, bleibt das Maximum unverständlich. Wenn die Anzahl der Staubteilchen nicht mehr zu groß ist, kann man durch visuelle Betrachtung den Reinigungsgrad der Flüssigkeit ganz subjektiv mit einem Gewicht belegen. Hierbei zeigt sich, daß in dem

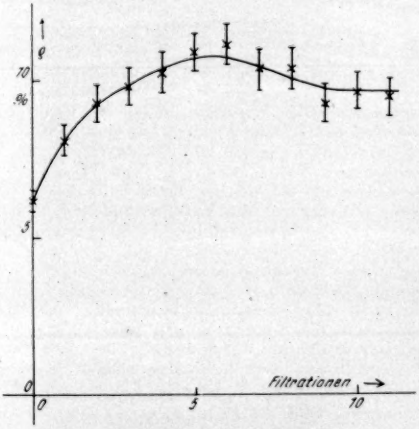


Fig. 4. Abhängigkeit des Depolarisationsgrades von der Anzahl der Filtrationen.

Gebiet des Maximums die Zahl der Staubteilchen noch wesentlich größer ist als etwa in dem Gebiet, das man als das Optimum der Reinigung bezeichnen möchte. Da sich außerdem die Höhe des Maximums aus dem Gebiet der Fehlergrenzen heraushebt, muß das Maximum reell sein. Anderseits zeigt die Figur, daß in dem Gebiet der asymptotischen Annäherung, wo sogar noch deutliche Staubunterschiede wahrzunehmen sind, die Schwankungen des Depolarisationsgrades schon innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Von einem bestimmten Reinigungsgrad an scheint also der Staub keinen meßbaren Einfluß mehr auf das Resultat zu haben, so daß es sich bei den Ergebnissen um reine molekulare Streuung handelt.

β) „Wirksame" Spektralverteilung des Streulichtes

Es wurde schon früher darauf hingewiesen, daß die Spektral-blau-ultra-rapid-Platte der Isochromplatte deswegen vorgezogen wurde, weil sie hauptsächlich blauempfindlich ist. Es ist daher interessant zu wissen, bis zu welcher Wellenlänge das Streulicht eigentlich noch wirksam ist, wie also die für die Messung „wirksame" spektrale Streulichtverteilung aussieht.

Das Licht der benutzten Punktlampe wurde mit einem Spektrographen photographiert und die Schwärzungsverteilung bestimmt. Unter der Annahme, der leuchtende Punkt sei ein schwarzer Körper von 2600° C, wurde dann die spektrale Empfindlichkeit der Platte bestimmt. Nach Rot hin ist die Emulsion von ungefähr 500 mμ an praktisch unempfindlich, im Ultravioletten dagegen war die Bestimmung durch die Absorption in der Glasoptik begrenzt. Für die Ermittlung der „wirksamen" Streulichtverteilung ist indessen die Kenntnis der Plattenempfindlichkeit gar nicht nötig. Das Spektrum der Punktlampe wird photographisch aufgenommen und die Schwärzungsverteilung für das Streulicht nach dem Rayleighschen Gesetz (λ^4-Gesetz) berechnet. Die Fig. 5 zeigt die so bestimmte spektrale Streulichtverteilung, einmal mit dem Chininsulfatfilter im Primärstrahl (*I*) und dann ohne Lichtfilter (*II*). Der Spektralbereich ist ziemlich eng und beschränkt sich praktisch nur auf das Gebiet zwischen 400 und 500 mμ. Man sieht auch, daß das Chininsulfatfilter nur einen kleinen Teil des Spektrums abschneidet. Zum Vergleich sei auch noch die ungefähre „wirksame" Streulichtverteilung angegeben, die man erhält, wenn man visuell bei Sonneneinstrahlung beobachtet (*III*). Hier liegt das Maximum bei ungefähr 525 mμ, gegen 460 mμ bei der photographischen Methode.

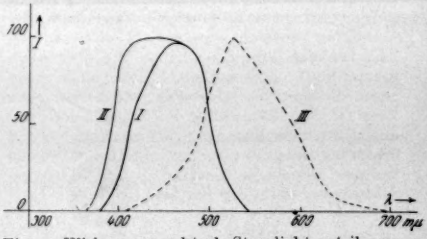


Fig. 5. „Wirksame" spektrale Streulichtverteilung.

6. Korrektionen

Zum Schluß des experimentellen Teiles sei noch etwas über die Apparatkontrolle, über die etwa eingehenden Meßfehler und Korrektionen gesagt. Es ist selbstverständlich, daß die gebrauchten Linsen und Glasteile möglichst spannungsfrei sein mußten, um nicht die absolute Bestimmung der Depolarisation durch Doppelbrechung zu beeinträchtigen. Beim Kalkspat ist es allerdings wahrscheinlich, daß dort wegen der verschiedenen Brechungsindizes auch die Absorption für die beiden Komponenten verschieden ist. Um alle derartigen Fehler auf

einmal zu bestimmen, wurde das Streugefäß durch eine Glaskugel ersetzt, die in ziemlicher Verdünnung eine Fluoreszeinlösung enthielt. Um auch ganz sicher zu gehen, daß das Fluoreszenzlicht wirklich natürliches Licht ist, wurde der einfallende Lichtstrahl so polarisiert, daß der elektrische Lichtvektor in der Beobachtungsrichtung schwingt. Der Lichtkegel wurde photographisch aufgenommen und ausgewertet. Statt einer Depolarisation von 100 Proz. wurde nur eine von 86,4 Proz. gemessen, so daß also die erhaltenen Werte mit dem Faktor 1,158 multipliziert werden mußten. Dieser Faktor konnte auch durch visuelle Messungen bei diffusem weißem Licht bestätigt werden. Weitere Fehler in der Absolutbestimmung können durch eine ungenaue Justierung entstehen. Einmal kann es möglich sein, daß nicht unter 90° gegen den Primärstrahl beobachtet wird. Die Abweichung beträgt aber nur 17′; der Fehler geht mit $\sin^2 17'$ ein, kann also ganz vernachlässigt werden. Ebenso kann die Tatsache, daß die Schwingungsebenen der im Kalkspat aufgespaltenen Komponenten nicht genau mit der horizontalen bzw. vertikalen Ebene übereinstimmen, übergangen werden, da auch hier der Fehler mit $\sin^2$ eingeht und eine Abweichung von 28′ noch keine Rolle spielt. Dagegen muß die Divergenz des Primärstrahles beachtet werden. Gans (14) hat für Gase eine Korrektionsformel abgeleitet, die auch mit guter Näherung auf Flüssigkeiten angewandt werden darf, da sie als einzige Voraussetzung die Bedingung enthält, daß die Wechselwirkung zwischen den Volumelementen, die noch klein gegen die Lichtwellenlänge, aber schon groß gegen die Moleküle sein sollen, vernachlässigbar klein ist. Man kann diese Formel mit der oben angegebenen Kalkspatkorrektion verbinden und erhält bei einem Divergenzwinkel von 7,15° den wahren Depolarisationsgrad ϱ aus dem gemessenen ϱ' nach der Formel:

$$\varrho = \frac{1{,}1625 \cdot \varrho' - 0{,}007868}{1 - 0{,}004598 \cdot \varrho'} .$$

Die später angegebenen Werte sind alle nach dieser Beziehung korrigiert worden.

Zur allgemeinen Kontrolle der Apparatur wurden die Streulichtwerte von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff bestimmt. Diese Substanzen wurden deswegen genommen, weil bei ihnen die Polarisation Extremwerte annimmt. Das Benzol wurde nach dem Filtrierverfahren, Tetrachlorkohlenstoff nach der Vakuumdestillationsmethode gereinigt. Für CCl_4 wurde der Depolarisationsgrad zu 5,8 Proz. und für C_6H_6 zu 45 Proz. bestimmt, in guter Übereinstimmung mit den mittleren Literaturwerten von 6 Proz. und 44 Proz. (22). Die Apparatur eignet sich also auch zu Absolutbestimmungen.

D. Ergebnisse und Diskussion

Wie schon oben dargelegt, ist eine Deutung der Effekte (soweit sie überhaupt in Frage kommen kann) durch die vielen unübersehbaren Störungen sehr erschwert. Es liegt daher nahe, nur solche Elektrolyte zu verwenden, die in ihrem gelösten Zustand auch eine annähernde qualitative Deutung versprechen. Deswegen beschränkten sich die Messungen auf konzentrierte Lösungen von starken Elektrolyten, und zwar auf die Chloride, Sulfate und Nitrate von den drei Kationen Na^+, K^+ und NH_4^+. Eine Theorie für konzentrierte Lösungen dieser Salze liegt zwar nicht vor, aber man kann behaupten, daß auch bei hohen Konzentrationen die Substanzen praktisch vollständig dissoziiert sind (23). Auf Hydratation, Ionenassoziation und depolymerisierende Wirkungen auf die Wassermoleküle soll hier nicht näher eingegangen werden. Für das Experiment boten die genannten Salze außerdem noch den Vorteil, daß sie sich auch bei hohen Konzentrationen verhältnismäßig schnell filtrieren ließen, was z. B. bei einer Lösung von $CaCl_2$ nicht mehr der Fall war!

1. Ergebnisse

Ein flüchtiger Überblick über die Resultate zeigt nur für die Nitrate eine wesentliche Abhängigkeit der Polarisation von der Konzentration. Voraussichtlich besteht bei den meisten Substanzen eine annähernd lineare Abhängigkeit der Polarisation von der Konzentration, so daß bei den Chloriden und Sulfaten auf Messungen zwischen dem reinen Wasser und der konzentrierten Lösung verzichtet werden konnte.

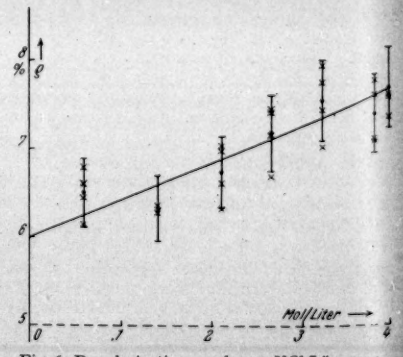


Fig. 6. Depolarisationsgrad von *KCl*-Lösungen.

Tabelle I

Salz	c	M	ϱ	ϱ'	I_f	t	Sweitzer	
							ϱ	ϱ'
H_2O	—	—	6,00	6,00	0,0	4,5	10,9	12,5
$NaCl$	0,36	5,42	10,53	13,36	5,9	3,5	16,0	21,6
NH_4Cl	0,37	5,45	6,97	8,21	2,5	2,5	15,4	32,7
KCl	0,34	4,01	7,67	8,91	2,5	3,8	11,3	19,5
Na_2SO_4	0,17	1,16	6,26	9,30	6,3	2,0	16,7	33,3
$(NH_4)_2SO_4$	0,75	4,03	9,70	12,19	5,2	1,3	38,7	66,4
K_2SO_4	0,11	0,61	4,51	7,00	5,1	3,0	—	—
$NaNO_3$	0,88	7,62	46,8	44,6	−5,4	0,6	41,3	41,3
$NaNO_3$	0,51	5,00	34,8	34,7	0,0	0,9	33,5	38,6
$NaNO_3$	0,37	3,81	30,2	30,5	0,0	1,3	27,8	—
$NaNO_3$	0,17	1,91	19,8	21,6	3,8	2,3	21,3	28,4
NH_4NO_3	1,87	10,8	50,1	54,7	13,6	0,4	—	—
NH_4NO_3	0,60	5,4	28,9	36,4	18,3	0,7	33,3	45,0
KNO_3	0,32	2,70	18,7	20,5	3,8	3,0	18,7	20,8
KNO_3	0,15	1,35	13,9	14,1	0,4	3,5	16,0	21,0
KNO_3	3,08	14,5	45,8	—	—	0,6	—	—

Zur Kontrolle wurden für KCl sieben Zwischenwerte bestimmt (Fig. 6). In der Darstellung sieht man deutlich, daß man von einer Abweichung von der Linearität nicht mit Gewißheit sprechen kann, da die Werte zu sehr streuen. Die Abbildung gibt gleichzeitig einen Überblick über die Meßgenauigkeit (man beachte, daß die Abszisse nicht die Nullinie ist). Von jeder Lösung wurden vier Aufnahmen mit dem Chininsulfatfilter und zwei ohne dieses Filter gemacht und aus den Resultaten das arithmetische Mittel gebildet. Im Durchschnitt beträgt der mittlere Fehler einer Bestimmung ungefähr 4 Proz. Es ist aber zweckmäßig, diesen Fehler höher anzusetzen, da Fremdbestandteile, wie Staub, gelöste Glasteilchen, andere Chemikalien usw., in unbestimmbarer Weise das Resultat beeinflussen können. Im folgenden ist daher der mittlere Fehler in den Figuren immer zu 6 Proz. vom Absolutwert der Depolarisation angenommen worden.

Der gemessene Depolarisationsgrad von Wasser von 6 Proz. stimmt nicht mit dem mittleren Literaturwert von 8,5 Proz. (22) überein. Der Wert wurde aber sowohl an einer durch Filtration wie an einer durch Vakuumdestillation gereinigten Flüssigkeit in Übereinstimmung miteinander gewonnen und daher auch allen Messungen zugrunde gelegt. Nach den bereits genannten Kontrollen ist es unwahrscheinlich, daß diese Abweichung von einem systematischen Apparaturfehler herrührt.

In der Tabelle I sind alle gemessenen Werte für den Depolarisationsgrad zusammengestellt. c gibt die Konzentration in g Salz pro g Wasser an und M die Anzahl der gelösten Mole in einem Liter Lösung. Die Depolarisation ϱ ist mit einem Chininsulfatfilter im Primärstrahl und ϱ' ohne dieses Filter erhalten worden. I_f ist aus diesen Werten nach der Formel von S. 29 berechnet worden und stellt die Abnahme der Fluoreszenz in Prozenten des molekularen Streulichtes dar. Ferner ist die mittlere Zeit t in Stunden eingetragen, die zur Belichtung notwendig war, um eine maximale Schwärzung von 0,7 bis 0,8 absolut zu erreichen. Zum Vergleich sind die für die entsprechenden Konzentrationen interpolierten Ergebnisse von Sweitzer mitangegeben.

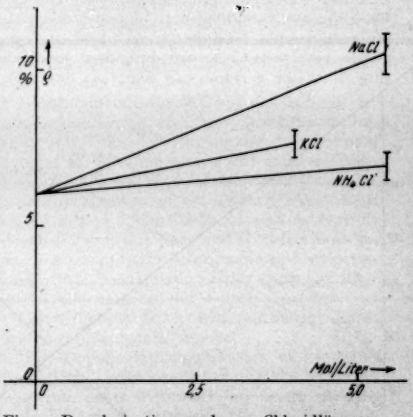


Fig. 7. Depolarisationsgrad von Chloridlösungen.

Fig. 7 zeigt die Abhängigkeit der Depolarisation von der Konzentration für die Chloride. Die bei der modellmäßigen Betrachtung vermutete annähernde Konstanz wird hier bestätigt, ebenso für die Sulfate (Fig. 8), nur Kaliumsulfat fällt heraus. Im allgemeinen wird also die optische

Symmetrie der Ionen durch ein entsprechendes Anwachsen der Anisotropie der Wassermoleküle kompensiert, so daß die „mittlere" Anisotropie der Teilchen konstant bleibt. Wie weit die Abweichungen zwischen den verschiedenen Salzen

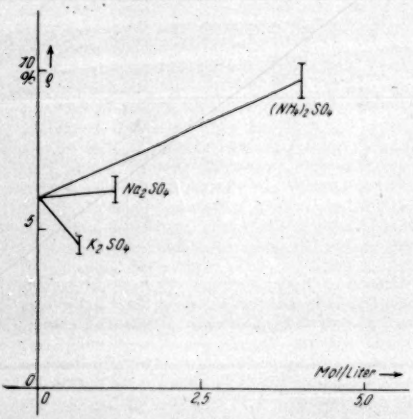


Fig. 8. Depolarisationsgrad von Sulfatlösungen.

sich auf Eigenschaften der Kationen zurückführen lassen, kann hier nicht ohne weiteres entschieden werden. In dieser Hinsicht ist ein Vergleich von den Chloriden mit den Nitraten (Fig. 9) besser geeignet als mit den Sulfaten,

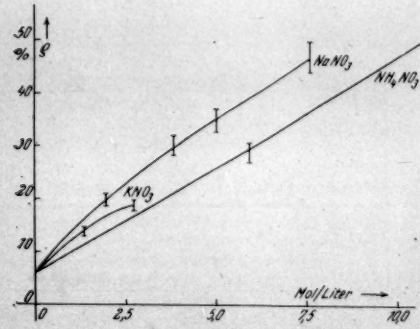


Fig. 9. Depolarisationsgrad von Nitratlösungen.

weil hier auf ein Anion auch wiederum nur ein Kation kommt. In der Tat zeigen die Figuren bei den Chloriden und Nitraten einen Abfall der Wirkung auf die Wassermoleküle vom Na^+ über K^+ zum NH_4^+, der Einfluß sinkt also ungefähr mit wachsender Größe der Ionen.

Während bei den Chloriden und Sulfaten die annähernde Konstanz der Depolarisation durch die Wirkung der elektrostatischen Felder erklärt werden kann, tritt bei den Nitraten als zusätzliches Moment noch die Anisotropie des Ions selbst hinzu. Auf den ersten Blick sieht man, daß diese ausschlaggebend für den gesamten Verlauf der Kurve ist. Der Einfluß der Ionenladung auf das Wasser kann dabei von den Chloriden in entsprechender Form übernommen werden, besonders da dieser nur einen Bruchteil der Anisotropiestreuung darstellt, die in der Hauptsache vom NO_3^--Ion bestritten wird. Auffallend ist jedoch der steile Anstieg, der sich selbst bei hohen Konzentrationen nur wenig verflacht. Die Kurvenform ist durch die Zwischenwerte bei den $NaNO_3$-Lösungen genügend festgelegt. Geht man auf Grund der Definition für den Depolarisationsgrad

$$\varrho = \frac{I_h}{I_v}$$

von der Vorstellung aus, daß die Intensität sich in der ersten Näherung linear mit der Konzentration ändert, so muß die Kurve durch eine Beziehung von der Form

$$\varrho = \varrho_0 \cdot \frac{1 + \alpha \cdot c}{1 + \beta \cdot c}$$

darstellbar sein, wo ϱ_0 der Wasserwert und α und β Konstanten sind. In der Tat gehorchen die gemessenen Punkte ziemlich genau dieser Beziehung, ein Beweis dafür, daß die Ergebnisse zueinander vernünftig liegen. Mehr läßt sich allerdings nicht aus der Gleichung herauslesen, da die physikalische Bedeutung von α und β unbekannt ist.

2. Diskussion

Um die erwähnten Effekte zahlenmäßig in Moleküleigenschaften umzudeuten, bedarf es einer genauen Theorie, die sich aus der Molekülanschauung heraus entwickelt hat und alle Phänomene, die irgendeine Rolle bei der Lichtstreuung spielen, umfaßt. Eine solche Theorie existiert aber nicht. Man kann zwar die oben angedeuteten allgemeinen Betrachtungen über die molekulare Lichtstreuung konsequent weiterführen, indem man eine scharfe Trennung zwischen kohärenter und inkohärenter Streustrahlung annimmt, und zu dem noch von der Voraussetzung ausgeht, daß die kohärente Streustrahlung vollständig polarisiert ist, die inkohärente dagegen zu sechs Siebentel depolarisiert. Wird für die kohärente Strahlung die Einsteinsche Beziehung angesetzt, so führen die weiteren Überlegungen zu einer Beziehung für den Depolarisationsgrad von Flüssigkeiten, die sich mit einer bereits von Gans (24) allerdings auf anderer

Grundlage abgeleiteten Formel deckt. Wäre diese Gleichung vollständig richtig, so stände einer Anwendung auf unsere Resultate nichts im Wege. Aber zunächst ist es einmal fraglich, ob eine derartige scharfe Trennung von kohärenter und inkohärenter Streustrahlung bei Flüssigkeiten überhaupt noch erlaubt ist. Denn die starken molekularen Felder spalten die Rotationsterme der Moleküle derart auf, daß wir bei der Emission nicht mehr wie bei Gasen von Rotationslinien, sondern nur von verwachsenen Banden sprechen können. Der Übergang von der unverschobenen Rayleighlinie zu den Rotations-Ramanlinien ist daher fast kontinuierlich, so daß die Frage gerechtfertigt ist, in welchem Bereich haben wir die Streustrahlung als kohärent und in welchem als inkohärent anzusehen?

Die anderen Bedenken, die man gegen die Formel haben kann, sind die:

Außer dem vom Ordnungszustand der Flüssigkeit unabhängigen Brechungsindex gehen in die kohärente Streustrahlung nach Einstein noch die Dichte und die Kompressibilität ein. Es ist aber unwahrscheinlich, daß diese Größen, und vor allen Dingen die Kompressibilität den Ordnungszustand der Moleküle, der ja in die Streuintensität eingehen muß, vollständig beschreiben, da dieser sicher komplizierter sein wird, als daß er sich durch eine einzige makroskopische Größe darstellen ließe.

Es ist daher nicht verwunderlich, wenn die Gleichung für ϱ bei reinen Flüssigkeiten unter Benutzung der aus der Streuung im Gaszustand genommenen Anisotropie oft zu sehr falschen Resultaten führt, die sich dann nicht mehr durch eine entsprechende Änderung der optischen Anisotropie erklären lassen; denn diese Änderung wird nicht solche Ausmaße annehmen, weil bekanntlich die mittlere Polarisierbarkeit nahezu unabhängig von dem Aggregatzustande ist. Die abgeleitete Formel kann daher nur sehr qualitativen Charakter haben, und deshalb soll auch hier auf eine Anwendung verzichtet werden.

Ganz allgemein läßt sich das Streulicht einer binären, wässrigen Elektrolytlösung in vier Teile aufspalten, so daß für den Depolarisationsgrad gilt:

$$\varrho = \frac{I_{h0} + I_{h1} + I_{h2} + I_{h3}}{I_{v0} + I_{v1} + I_{v2} + I_{v3}}.$$

I_0 rühre von den ungestörten Wassermolekülen her, I_2 und I_3 von den Ionen, I_1 stelle den Anteil dar, der seinen Ursprung der gegenseitigen Störung verdankt, also in der Hauptsache durch die Änderung der optischen Anisotropie des Wassers bedingt ist.

Das Experiment zeigt nun, daß eine starke Änderung von ϱ mit dem Auftreten von unsymmetrischen Ionen im Zusammenhang steht, daß dagegen bei symmetrischen Ionen der Wert nahezu konstant bleibt. Dies bedeutet bei der obigen Beziehung, daß bei symmetrischen Ionen, wo I_{h2} und I_{h3} gleich Null sind, das Verhältnis von I_{h1} zu $(I_{v1} + I_{v2} + I_{v3})$ ungefähr gleich $\varrho_0 = I_{h0}/I_{v0}$ ist. Die Zunahme der Anisotropiestreuung des Wassers geht also annähernd linear mit der gesamten Streuintensität, und die mittlere Anisotropiestreuung eines Wassermoleküls ist ungefähr doppelt so groß wie die eines ungestörten Moleküls, wenn die Gesamtstreuintensität der Lösung auf das Doppelte angewachsen ist. Dies ist bei einer 5 bis 10 normalen Lösung der Fall.

Unsymmetrische Ionen dagegen bedingen das Auftreten von I_{h2} und I_{h3}. Während die übrigen Glieder fast die gleiche Größenordnung wie bei den Lösungen von isotropen Ionen haben, bewirkt ein anisotropes Ion ein entsprechendes Auftreten von I_{h2} bzw. I_{h3}; der Depolarisationsgrad der Lösung ist also um so höher, je mehr das Ion anisotrop ist.

Aus der Form der Kurve für eine Nitratlösung ersieht man, daß die Anisotropie von NO_3^- sehr groß sein muß. Denn für Gase ist der größte Wert, den ϱ annehmen kann, sechs Siebentel und bei einer Flüssigkeit wird der höchste Wert nicht sehr viel davon verschieden sein. Aus einer rohen Extrapolation der Kurven folgt, daß für hohe Konzentrationen dieser Grenzwert nahezu erreicht werden müßte, was aber nur durch eine sehr große Anisotropie von NO_3^- gedeutet werden kann.

Dieses Ergebnis für NO_3^- stimmt auch mit der Vorstellung überein, die man sich von diesem Ion macht. Auf Grund der Schwingungs-Ramanlinien erscheint im Zusammenhang mit anderen Überlegungen als Modell für NO_3^- eine flache Pyramide als am zweckmäßigsten, bei der der Stickstoffkern sich schon fast in der Ebene der drei Sauerstoffkerne befindet (25). Dieses Modell erklärt dann sofort die große optische Anisotropie des Ions, wenn man der Anschauung von Silberstein (26) über das Zustandekommen der Anisotropie folgt.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen kann kurz zusammengefaßt werden:

Der Depolarisationsgrad des molekularen Streulichtes einer wäßrigen Elektrolytlösung steigt nur dann wesentlich an, wenn unsymmetrische Ionen vorliegen. Die bei isotropen Ionen auftretende geringe Änderung der Depolarisation kann durch ein entsprechendes Anwachsen der Anisotropie des Wassers unter dem Einfluß der Ionen erklärt werden. Die Größe dieses Effektes hängt wahrscheinlich noch von der Größe und Ladung der Ionen ab. Voraussetzung für diese Überlegungen ist jedoch, daß es sich um stark dissoziierende Salze handelt.

Diese Arbeit wurde in den Jahren 1935–37 im Physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. P. Debye bin ich für die Anregung zu der Arbeit und für sein stetes Interesse zu großem Dank verpflichtet. Ebenso danke ich Herrn Dr. W. Ramm recht herzlich für viele wertvolle Ratschläge.

Literaturverzeichnis

1) P. Debye, Ann. d. Phys. (4) **39**, 789, 1912.
2) L. Brillouin, Ann. de phys. **17**, 88, 1922.
3) M. v. Smoluchowski, Ann. d. Phys. (4) **25**, 205, 1908.
4) A. Einstein, Ann. d. Phys. (4) **33**, 1275, 1910.
5) W. Ramm, Physik. Zeitschr. **35**, 756, 1934.
6) H. A. Stuart, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 8, S. 22ff. (1936).
7) Allgemeine Darstellungen: R. Gans, Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 19; H. A. Stuart, Molekülstruktur; H. A. Stuart, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 8.
8) K. Birus, Physik. Zeitschr. **37**, 548, 1936; Leipziger Dissertation.
9) B. V. Raghavendra Rao, Proc. Ind. Acad. (A) **2**, 236, 1935.
10) S. Venkateswaran, Ind. Journ. Phys. **1**, 235, 393, 1927.
11) C. W. Sweitzer, Trans. Roy. Soc. Canada III (3) **20**, 347, 1926; Journ. phys. chem. **31**, 1150, 1927.
12) M. Born, Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie.
13) H. A. Stuart, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 8, S. 34, 1936.
14) R. Gans, Physik. Zeitschr. **28**, 661, 1927.
15) W. H. Martin, Proc. Roy. Soc. Canada III **7**, 219, 1913; Chem. Abstracts **8**, 3739, 1914.
16) Spring, Rec. Trav. chim. **18**, 153, 233, 1899.
17) R. Gans, Physik. Zeitschr. **24**, 65, 1923; Zeitschrift f. Phys. **17**, 391, 1923.
18) I. Traube und P. Klein, Kolloid-Zeitschr. **30**, 19, 1922; Physik. Zeitschr. **23**, 171, 1922.
19) R. Schmidt, Leipziger Dissertation (erscheint demnächst).
20) R. S. Krishnan, Proc. Ind. Acad. (A) **3**, 566, 1936.
21) G. Mie, Ann. d. Phys. (4) **25**, 377, 1908; vgl. auch P. Debye, Münchener Dissertation, 1908; Math. Ann. **67**, 540, 1909.
22) H. A. Stuart, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. 8, S. 39ff., 1936.
23) N. Bjerrum, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **63**, 140, 1909; Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 321, 1918.
24) R. Gans, Zeitschr. f. Phys. **17**, 368, 1923; R. Gans und H. A. Stuart, Zeitschr. f. Phys. **86**, 765, 1933.
25) H. H. Nielsen, Phys. Rev. **32**, 773, 1928; I. Ramakrishna Rao, Zeitschr. f. Phys. **90**, 650, 1934.
26) L. Silberstein, Philos. Mag. **33**, 92, 215, 521, 1927.

Leipzig, Physikalisches Institut der Universität, im Juli 1937.

(Eingegangen 4. August 1937)

BERICHTE

Zusammenfassender Bericht über Elektronenleitung und photochemische Vorgänge in Alkalihalogenidkristallen[1])

Von R. W. Pohl

§ 1. Vorbemerkungen. Die Tatsache, daß sich Elektronen auch im Innern hochisolierender Kristalle bewegen können, wurde einwandfrei zuerst am Diamanten festgestellt[2]). Schaltet man einen Diamanten in Reihe mit einer Batterie von einigen 100 Volt Spannung und einem empfindlichen Galvanometer, so kann man schon bei der Belichtung mit einem Streichholz Elektronenströme in der Größenordnung 10^{-9} Amp. beobachten. Die Zahl der Kristalle, die ähnliche Erscheinungen zeigten, vermehrte sich rasch. Doch kam man im wesentlichen nicht über qualitative Beobachtungen hinaus. Dabei zeigten sich allerdings schon sehr früh Beziehungen dieser Erscheinung zu photochemischen Vorgängen und auch zur Fluoreszenz und Phosphoreszenz.

Quantitativ verwertbare Beobachtungen waren erst zu erwarten, sobald man mit künstlich hergestellten Kristallen von chemisch wohldefinierter Beschaffenheit arbeiten konnte. Nach einer Reihe von Vorversuchen zeigte sich, daß diese Bedingungen am einfachsten mit den Kristallen der Alkalihalogenide zu erfüllen waren. Diese kann man mit einem sehr hohen chemischen Reinheitsgrad aus dem Schmelzfluß der Salze herstellen. Einkristalle von der Größe eines Apfels oder selbst von einem Liter Inhalt sind verhältnismäßig einfach zu erhalten (41). Mit Hilfe dieser „Schmelzflußkristalle" haben sich dann die Erscheinungen der Elektronenleitung und der photochemischen Vorgänge ziemlich weitgehend aufklären lassen. Die wichtigsten

1) Verfaßt für die Tagung in Bristol vom 13. bis 16. Juli 1937, auf der die „Elektrizitätsleitung in festen Körpern" behandelt wurde.

2) B. Gudden und R. W. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **3**, 123, 1920. Die Arbeiten über die Alkalihalogenidkristalle beginnen im Jahre 1925. Sie sind in einem Verzeichnis am Schluß dieses Berichtes zusammengestellt und die kleinen Zahlen im Text verweisen auf dies Verzeichnis.

Ergebnisse, nicht etwa die Geschichte der einzelnen Fragen, werden im folgenden dargestellt. Die Untersuchung der Fluoreszenz- und Phosphoreszenzvorgänge steckt noch immer im Anfangsstadium. Das bisher Erreichte findet sich in einer kurzen Darstellung von Dr. Hilsch[1]). Demgemäß gliedert sich der Bericht in folgende vier Teile:

Teil 1. Die optischen Eigenschaften der Alkalihalogenidkristalle sowohl in reinem Zustand wie bei einem stöchiometrischen Überschuß eines der beiden Kristallbausteine, also entweder Alkalimetall oder Halogen (§§ 2–6).

Teil 2. Die Bewegung von Elektronen, die im Innern dieser Kristalle durch Licht abgespalten werden oder kurz lichtelektrische Ströme in den Kristallen (§ 7).

Teil 3: Die Bewegung thermisch abgespaltener Elektronen und der Zusammenhang von Elektronen- und Ionenleitung (§ 8–9).

Teil 4: Photochemische Vorgänge in den Kristallen (§ 10–12).

Bis 1926 habe ich die Untersuchungen gemeinsam mit B. Gudden ausgeführt (jetzt Erlangen) und in den späteren Jahren gemeinsam mit Dr. Hilsch (jetzt Oberassistent meines Instituts in Göttingen). Von den Namen der zahlreichen Mitarbeiter nenne ich besonders die Herren: Z. Gyulai, E. Mollwo, A. Smakula, O. Stasiw und neuerdings G. Glaser, W. Lehfeldt, H. Pick und E. Rögener.

Teil 1

Die optischen Eigenschaften der Alkalihalogenidkristalle

§ 2. Die optischen Eigenschaften reiner Alkalihalogenidkristalle. Die Kristalle der Alkalihalogenide stellen mit ihren kubischen, aus positiven und negativen Ionen aufgebauten Gittern wohl die einfachsten festen Körper dar. Sie sind in einem weiten, rund 6 Oktaven umfassenden Spektralbereich vollständig durchlässig, ihre Dispersionskurve hat den glatten, in Fig. 1 für *LiF* als Beispiel skizzierten Verlauf (16, 28, 41, 79).

Der starke Abfall des Brechungsindex im Ultraroten tritt ein, sobald man das Gebiet der Reststrahlen, also der Ionenschwingungen, erreicht. Die Struktur der Reststrahlbanden ist nicht so einfach, wie sie von ihrem Entdecker Heinrich Rubens angenommen wurde. Das zeigen die in Fig. 2 für vier Salze dargestellten Beispiele (37, 79). Der Verlauf der Absorptionskonstanten im Ultraroten ist erst für kleine Spektralbereiche bekannt. Die Messungen genügen noch nicht für ein Schaubild.

Anders im Ultraviolett. Dort sind die Absorptionsspektra, die den steilen Anstieg des

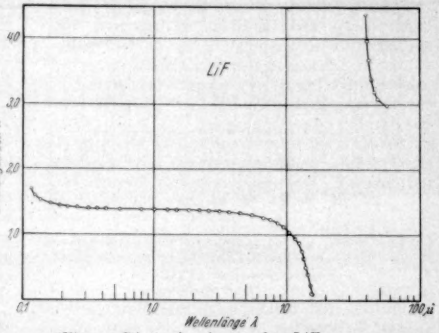


Fig. 1. Dispersionskurve des *LiF*.

Brechungsindex im Gebiet kurzer Wellen bedingen, sorgfältig ausgemessen worden (20, 23, 27). Die Fig. 3 zeigt die Absorptionsspektra von drei *Na*-Salzen, und Fig. 4 von drei *K*-Salzen, ergänzt durch kürzlich erschienene Messungen von Schneider und O. Bryan[1]). Man beachte die Ähnlichkeit der übereinanderstehenden Spektren.

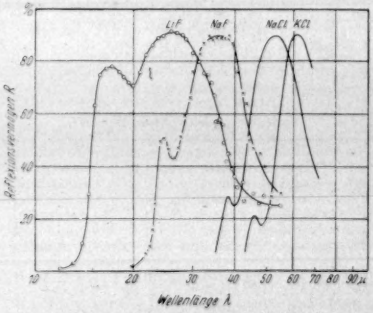


Fig. 2. Struktur der Reststrahlbanden.

Die Absorptionskonstante K, definiert durch die Gleichung

$$J_d = J_e e^{-Kd} \qquad (1)$$

(J_e Intensität des eintretenden, J_d des durchgelassenen Lichtes, d Schichtdicke.)

ist für die erste Bande einiger Salze gemessen worden, und zwar an dünnen Schichten von

1) R. Hilsch, Physik. Zeitschr. **38**, 1031, 1937.

1) E. G. Schneider und H. M. O. Bryan, Phys. Rev. **51**, 293, 1937.

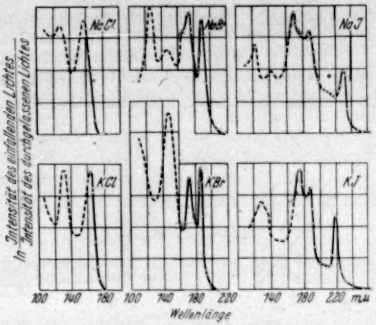


Fig. 3 und 4. Ultraviolette Eigenabsorption der Kristalle, gestrichelte Teile ergänzt nach Schneider und O'Bryan.

2 bis $10 \cdot 10^{-6}$ cm Dicke (49, 53). Man findet sie in der Tabelle I.

Um den Vergleich mit der Lichtabsorption in Metallen zu erleichtern, sind beigefügt die Werte des Absorptionskoeffizienten $n\varkappa$ definiert durch die Gleichung

$$J_d = J_e \cdot e^{-4\pi(n\varkappa)\cdot\frac{d}{\lambda_{\text{Luft}}}} \qquad (2)$$

Die letzte Spalte endlich enthält die molekulare Absorptionskonstante β, definiert durch die Gleichung

$$J_d = J_e \cdot e^{-\beta\frac{N}{F}} \qquad (3)$$

(N = Zahl der Moleküle unter der Oberfläche F). β bedeutet den „absorbierenden Querschnitt" eines einzelnen Moleküls.

Tabelle I. Absorption in der ersten ultravioletten Absorptionsbande

Kristall	Wellenlänge der Bande in mμ	Absorptionskonstante K in cm^{-1}	Absorptionskoeffizient $(n\varkappa)$	Molekulare Absorptionskonstante β (absorbierender Querschnitt) in cm^2
NaBr	192	$10 \cdot 10^5$	1,53	$5{,}5 \cdot 10^{-17}$
KBr	189	8,8	1,33	6,3
RbBr	193	7,0	1,07	5,6
KJ	220	7,2	1,26	6,3
RbJ	223	7,0	1,24	6,9

Alle bisherigen Angaben bezogen sich auf chemisch sehr reine Kristalle. Für Versuche über Elektronenleitung, photochemische Vorgänge und Lumineszenzerscheinungen soll das Ausgangsmaterial nach Möglichkeit höchstens ein Fremdmolekül auf 10^5–10^6 Alkalihalogenidmoleküle enthalten. In größeren Konzentrationen führen alle Fremdmoleküle zu Nebenerscheinungen und Störungen (15, 45).

Außer den optischen Eigenschaften der reinen Kristalle muß man jedoch für die genannten Untersuchungen die Änderungen kennen, die bei geringfügigen Störungen in der stöchiometrischen Zusammensetzung der Kristalle auftreten. Man kann Kristalle mit kleinem Überschuß von Alkalimetall oder von Halogen herstellen.

§ 3. Herstellung von Alkalihalogenidkristallen mit einem stöchiometrischen Überschuß von Alkalimetall. Erhitzt man einen Alkalihalogenidkristall im Dampf seines Kationenmetalls, so bildet sich im Kristallinnern ein stöchiometrischer Überschuß an Alkalimetall. Er erteilt dem Kristall eine lebhafte Färbung. Diese entsteht im einfachsten Fall durch neutrale Alkaliatome, die irgendwie lose im Kristallinnern gebunden sind. Wir nennen sie kurz Farbzentren. Ihr Absorptionsspektrum zeigt die Gestalt einer einfachen Glockenkurve. Man findet sie in Fig. 5 für die fünf Alkalichloridkristalle (18, 60).

Die Zahl der Farbzentren läßt sich auf optischem Wege aus der Größe der Absorptionskonstante und der Halbwertsbreite der Bande

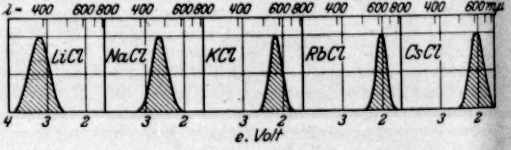


Fig. 5. Absorptionsbande der Farbzentren bei 20° C.

bestimmen. Die Einzelheiten werden später in § 4 erläutert.

Die Zahl der Farbzentren im Einheitsvolumen des Kristalles ist der Zahl der Metallatome im Einheitsvolumen des umgebenden Dampfes

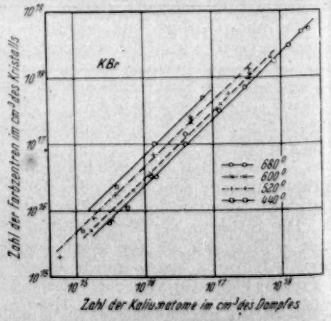


Fig. 6. Löslichkeit von K in KBr-Kristallen bei verschiedenen Temperaturen.

proportional (42). Das zeigt die Fig. 6 für das Beispiel des *KBr* (80). Bei den Messungen konnten der Druck des Metalldampfes und die Temperatur des Kristalles unabhängig voneinander variiert werden. Das Verhältnis

$$\alpha = \frac{\text{Zahl der Farbzentren im Einheitsvolumen}}{\text{Zahl der Dampfatome im Einheitsvolumen}}$$

ergibt sich stets größer als 1. Außerdem zeigt das Verhältnis α eine Abnahme mit steigender Temperatur des Kristalles (Fig. 7).

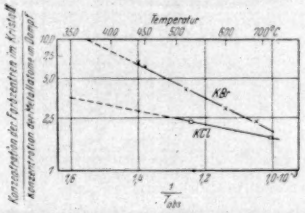


Fig. 7. Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit des Kaliums in Form von Farbzentren in *KBr*- und *KCl*-Kristallen.

Man kann die Bindung der Farbzentren formal als eine Lösung der Alkalimetalle im Innern des Kristalles beschreiben. Man kann das Massenwirkungsgesetz anwenden. Eine Konstanz des Faktors α bedeutet dann, daß der Vorgang ohne Änderung der Molzahl verläuft. Man kann schreiben K (im Dampf) $\rightleftarrows K$ (im Kristall). In dieser Auffassung darf man die Temperaturabhängigkeit des Proportionalitätsfaktors α als Folge einer positiven Bindungswärme W deuten, es gilt

$$\frac{d \ln \alpha}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{W}{k} \qquad (4)$$

($k = 1{,}37 \cdot 10^{-23}$ Wattsekunden/Grad).

Mit Gleichung (4) berechnet man aus Fig. 6 für die Farbzentren in *KBr*-Kristallen eine Bindungswärme $W_F = 0{,}25$ *e*-Volt und aus analogen Messungen findet man für die Farbzentren in *KCl*-Kristallen $W_F = 0{,}10$ *e*-Volt (80). Für die übrigen Salze werden die Messungen erst jetzt ausgeführt.

Wie der hier formal als Lösung bezeichnete Einbau wirklich erfolgt, soll dahingestellt bleiben. Vielleicht handelt es sich um innere Adsorptionsvorgänge (8, 11)[1]. Nach den Experimenten nähert sich mit steigender Temperatur die Zahl der Farbzentren im Einheitsvolumen des Kristalls der Zahl der Atome im Einheitsvolumen des Dampfes (80). — Beim Übergang zur Schmelze hingegen tritt dann etwas Neues ein: Eine *KBr*-Schmelze vermag unmittelbar oberhalb ihres Schmelzpunktes etwa 15mal mehr Alkaliatome in der Volumeneinheit zu lösen, als Atome im Dampf vorhanden sind (58, 66).

Extrapoliert man Fig. 7 bis zur Zimmertemperatur herab, so bekommt man $\alpha_{KBr} = 3{,}6 \cdot 10^4$ und $\alpha_{KCl} = 9 \cdot 10^1$. Extrapoliert man dann ferner bis dahin die Dampfdruckkurve des Kaliums, so bekommt man $7{,}5 \cdot 10^8$ Atome im cm³ und als Gleichgewichtskonzentration der Farbzentren im Kristall

$$\left.\begin{aligned} c_{20^\circ} &= 3 \cdot 10^{13}\ \text{cm}^{-3} \text{ in } KBr, \\ c_{20} &= 7 \cdot 10^{10}\ \text{cm}^{-3} \text{ in } KCl. \end{aligned}\right\} \qquad (5)$$

Diese Zahlen sollen lediglich eine rohe Näherung für die Größenordnung geben. Aber man kann ihnen doch eine praktisch wichtige Folgerung entnehmen: man kann bei Versuchen über Elektronenleitung und photochemische Vorgänge nur selten Farbzentren mit Konzentrationen unter 10^{15}cm^{-3} benutzen. Andernfalls braucht man sehr dicke Kristallstücke, um noch zu meßbaren Lichtabsorptionen[1]) zu gelangen. Man muß daher bei Zimmertemperatur fast immer Kristalle mit eingefrorenen Gleichgewichten benutzen. Diese erhält man durch Abschrecken, nachdem man die Kristalle bei hohen Temperaturen mit Farbzentren angefüllt hat. Dabei läßt sich nicht vermeiden, daß ein allerdings meist sehr kleiner Bruchteil des überzähligen Alkalimetalls zu größeren kolloidalen Teilchen zusammenflockt und als Fremdkörper ausgeschieden wird (11).

Die Absorptionsspektra dieser Kolloide hängen stark von der Teilchengröße ab [Beispiele in (32)]. Man muß sie, falls sie in Einzelfällen als Nebenerscheinung stören, jedesmal ausmessen und berücksichtigen. Doch kann man glücklicherweise in der Mehrzahl der Fälle die Kolloidbildung weitgehend unterdrücken und als völlig nebensächlich vernachlässigen.

§ 4. Die optischen Eigenschaften der Farbzentren. Das Absorptionsspektrum der Farbzentren hat die Gestalt einer einfachen glockenförmigen Bande, das ist uns schon aus Fig. 5 bekannt. Die Bandenform stimmt bei gleicher Temperatur für alle Salze weitgehend überein (42). Das entnimmt man der Fig. 8. In ihr sind die an vier verschiedenen Salzen gewonnenen Kurven durch Division mit der

1) Besonders sei verwiesen auf die Arbeiten von J. H. de Boer, zusammengefaßt in seinem Buch: Elektronenemission u. Adsorptionserscheinungen, Joh. Ambr. Barth, Leipzig 1937.

1) Einer Zahl von 10^{15} Farbzentren im cm³ *KCl* entspricht z. B. bei Zimmertemperatur eine Absorptionskonstante von 0,22 cm^{-1}. Das heißt, das Meßlicht wird erst in einer Kristallschicht von 4,5 cm Dicke auf $1/e = 37$ Proz. geschwächt.

Eigenfrequenz $\nu_0 = \nu_{max}$ auf den gleichen Abszissenmaßstab reduziert worden. Die ausgezogene Linie ist an Hand der klassischen Dispersionstheorie berechnet worden. Die Form der Absorptionsspektra läßt sich also gut nach der klassischen Dispersionstheorie darstellen. Ferner kann man mit ihrer Hilfe auch die Zahl N_0 der Farbzentren im Einheitsvolumen berechnen (22). Es gilt mit guter Näherung (29)

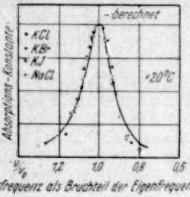


Fig. 8. Die Absorptionsbanden der Farbzentren in verschiedenen Alkalihalogenidkristallen nach Reduktion auf die Eigenfrequenz ν_0.

$$N_0 = 1{,}31 \cdot 10^{17} \frac{n_0}{(n_0^2+2)^2} \cdot K_{max} H \qquad (6)$$

(n_0 = Brechungsindex des Kristalles bei der Wellenlänge des Bandenmaximums der Farbzentren, K_{max} = Absorptionskonstante im Bandenmaximum in cm^{-1} gemäß Gleichung (1), H = Halbwertsbreite der Farbzentrenbande im e-Volt-Maß.)

oder noch einfacher geschrieben

$$N_0 = A \cdot K_{max} \cdot H. \qquad (7)$$

Die Konstante A hat nach der Dispersionstheorie berechnet für alle Halogenidkristalle im Mittel die Größe $1 \cdot 10^{16}/e$-Volt cm^2 (42). Für KCl ist überdies nach einer chemisch analytischen Eichung (75) $A = 1{,}31 \cdot 10^{16}/e$-Volt cm^2 gefunden worden[1]).

Lage und Gestalt der Absorptionsspektren der Farbzentren ändern sich erheblich mit der Temperatur (26, 10). Die Fig. 9 zeigt Messungen an Farbzentren in KBr als Beispiel. Wir finden gestrichelt eine ausgezeichnete Wellenlänge λ_v eingezeichnet. Sie markiert bei jeder Temperatur den Punkt auf der violetten Seite der Absorptionsbande, bei dem die Absorptionskonstante K auf die Hälfte des Maximalwertes K_{max} herabgesunken ist. Diese Wellenlänge hat bei allen Temperaturen die gleiche Lage (42). Man kann sie vielleicht einem Übergang zwischen zwei ungestörten Energiestufen des Kristalls zuschreiben. Weiter bringt die Fig. 10 die Lage des Bandenmaximums in neun verschiedenen Kristallen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. Man findet einen festen Zusammenhang zwischen der Frequenz ν_0 des Bandenmaximums und der Gitterkonstante d des benutzten Kristalls (30). So gilt mit recht guter Näherung bei Zimmertemperatur

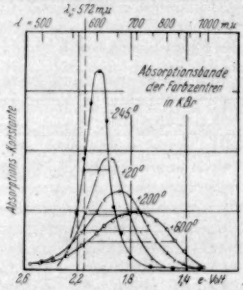


Fig. 9. Einfluß der Temperatur auf Lage und Gestalt der Farbzentrenbande in KBr.

$$\nu_0 d^2 = 5 \cdot 10^{-5}\ \mathrm{sec}^{-1}\ \mathrm{m}^2. \qquad (8)$$

§ 5. Die optische Erregung der Farbzentren. Durch den Vorgang der Lichtabsorption verschwinden die Farbzentren und statt ihrer erscheinen neue, etwas loser gebundene Zentren, kurz F'-Zentren genannt. Ihr Absorptionsspektrum erstreckt sich weiter ins Gebiet langer Wellen, und in gleicher Richtung ist auch das Maximum verschoben (4, 29). In günstigen Fällen kann man beide Maxima deutlich getrennt

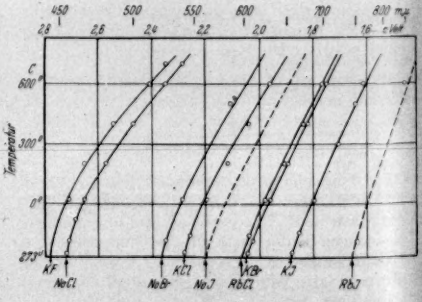


Fig. 10. Abhängigkeit des Bandenmaximums der Farbzentren von der Temperatur.

[1]) Sind sämtliche Farbzentren zu kleinen Kolloiden zusammengeflockt, so bekommt man eine andere Lage und Gestalt der Absorptionsbande. Aber man kann dann trotzdem noch für Überschlagsrechnungen die Gleichung (7) anwenden und wenigstens größenordnungsmäßig richtige Werte erhalten (40).

erhalten, so z. B. in Fig. 11. Die Kurve A zeigt das Absorptionsspektrum eines F-Zentren enthaltenden Kristalls vor und B nach der Erregung, d. h. Einstrahlung von Licht, das in den F-Zentren absorbiert wurde. Die Erregung erfolgte bei $-100°$ C. Beide Spektren hingegen, sowohl A

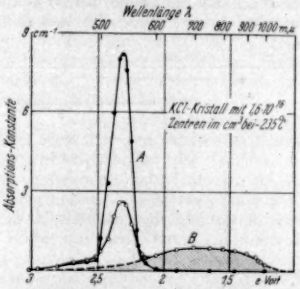


Fig. 11. Zur Erregung der Farbzentren.

wie B, sind bei $-235°$ gemessen worden, um die Banden recht schmal zu erhalten und so deutlich zu trennen. Bei der Erregung ist also die F-Bande um etwa zwei Drittel ihres Betrages abgebaut worden und statt dessen ist die schraffierte Absorptionsbande der F'-Zentren erschienen (29, 86). – Die F'-Zentren sind nur bei tiefen Temperaturen beständig, bei höheren Temperaturen ist ihre Lebensdauer begrenzt. Sie werden durch die Wärmebewegung in F-Zentren zurückverwandelt. Bei $+200°$ dürften sich die F'-Zentren in keinem Kristall länger als etwa 1 Sekunde halten.

Ebenso wie Erwärmung wirkt die Einstrahlung von Licht, das von den F'-Zentren absorbiert wird, in Fig. 11 z. B. mit einer Wellenlänge größer als etwa 700 mμ. Der Übergang $F' \rightarrow F$ ist also umkehrbar (1, 4).

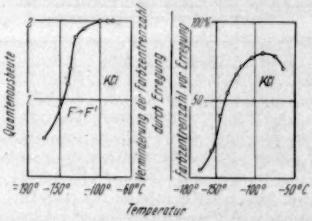
Die Quantenausbeute bei der Umwandlung $F \rightarrow F'$ ist schon mehrfach gemessen worden, doch sind die Untersuchungen erst in letzter Zeit abgeschlossen worden. Leicht zu messen ist das Verhältnis

$$\eta_0' = \frac{\text{Zahl der verschwindenden Farbzentren}}{\text{Zahl der absorbierten Lichtquanten}},$$

Schwieriger hingegen ist die Messung des Verhältnisses

$$\eta_0 = \frac{\text{Zahl der gebildeten } F'\text{-Zentren}}{\text{Zahl der absorbierten Lichtquanten}}. \quad (9)$$

Bei höheren Temperaturen (z. B. in KCl bei $t > -150°$) ist $\eta_0 = \eta_0'$, bei tieferen Temperaturen aber hat man bisher nur η_0' messen können. Die jetzt vorliegenden Ergebnisse sind in Fig. 12a zusammengestellt. Danach beginnt die Quantenausbeute bei hohen Temperaturen mit dem Grenzwert 2 und fällt dann mit sinkender Temperatur auf Werte erheblich unter 1 ab. Die Quantenausbeute für den Übergang $F \rightarrow F'$ zeigt also grundsätzlich die gleiche Temperaturabhängigkeit, wie wir sie in § 12 für photochemische Reaktionen in Kristallen finden werden. – Ein



12a 12b

Fig. 12a. Quantenausbeute in KCl bei der Umwandlung von F- in F'-Zentren.

Fig. 12b. Einfluß der Temperatur auf den durch Erregung erreichbaren Abbau von F-Zentren.

Lichtquant vermag nur ein Elektron umzulagern. Dieses kann demnach im Grenzfall zwei Farbzentren zum Verschwinden bringen und zwei F'-Zentren erzeugen. Eine zwanglose Deutung dieser Tatsache wird sich in § 7 an Hand elektrischer Beobachtungen ergeben.

Daß man bei tiefen Temperaturen bisher nur η_0' und nicht auch η_0 messen kann, hängt mit einer anderen, noch ungeklärten Tatsache zusammen: Die Zahl der verschwindenden Farbzentren ist nur anfänglich proportional zur Zahl der absorbierten Lichtquanten, später nähert sie sich einem Sättigungswert. Man kann nur einen Bruchteil der Farbzentren durch Lichtabsorption zum Verschwinden bringen. Dieser Bruchteil hängt ebenfalls stark von der Temperatur ab. Das zeigt Fig. 12b für KCl als Beispiel. Bemerkenswert ist vor allem der Abfall in Richtung tieferer Temperaturen. Die wahrscheinliche Erklärung wird sein: Die Quantenausbeute für den Übergang $F \rightarrow F'$ sinkt mit abnehmender Temperatur, während die Quantenausbeute für den Übergang $F' \rightarrow F$ noch ihren ursprünglichen Wert behält. Dadurch wird der Gleichgewichtswert bei tiefen Temperaturen zuungunsten der F'-Zentren verschoben. Der Abfall nach höheren Temperaturen ist nur meßtechnisch bedingt. Dort entstehen zwar anstatt der verschwindenden Farbzentren F'-Zentren, aber deren Lebensdauer ist nur klein. Bis zum Beginn der optischen Messung der Zentrenzahl ist schon ein Teil der F'-Zentren wieder verschwunden.

§ 6. Herstellung und optische Eigenschaften von Kristallen mit Halogenüberschuß. Erhitzt man einen Alkalihalogenid-

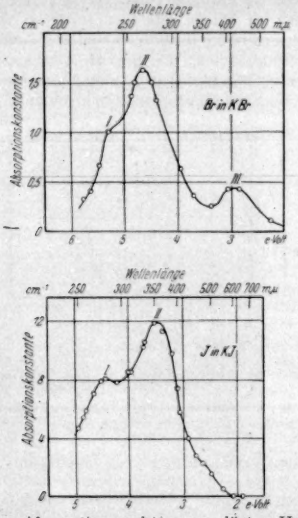


Fig. 13. Absorptionsspektra von gelöstem Halogen.

kristall im Dampf seines Halogens, so bildet sich im Kristallinnern ein stöchiometrischer Überschuß von Halogen. Er verleiht den Jodid- und Bromidkristallen eine gelbliche Färbung. Zwei der zugehörigen Absorptionsspektra sind in Fig. 13 abgedruckt (61, 83). Mit Hilfe der beiden Maxima I und II (das dritte rührt von einer Nebenerscheinung her, siehe unten) kann man die Zahl der eingedrungenen Halogenatome bestimmen[1]).

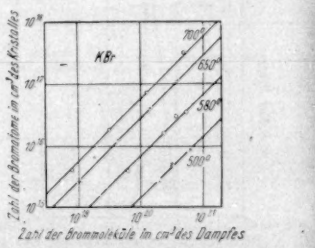


Fig. 14. Löslichkeit von Brom in einem KBr-Kristall bei verschiedenen Temperaturen.

Die Zahl der Halogenatome im Einheitsvolumen des Kristalls ist der Zahl der Halogenmoleküle im Einheitsvolumen des umgebenden Dampfes proportional (83). Das zeigt die Fig. 14 wieder für KBr als Beispiel. Auch bei diesen Messungen konnten die Temperatur des Kristalls und der Dampfdruck unabhängig voneinander variiert werden. Das Verhältnis

$$\gamma = \frac{\text{Zahl der Halogenatome im Einheitsvolumen des Kristalls}}{\text{Zahl der Halogenatome im Einheitsvolumen des Dampfes}}$$

erreicht nie 1 Proz. Außerdem fällt es mit sinkender Temperatur des Kristalls, Fig. 15. Im

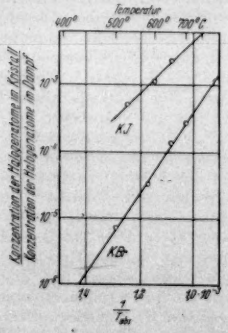


Fig. 15. Einfluß der Temperatur auf die Löslichkeit des Halogens in KJ- und KBr-Kristallen.

übrigen kann man den Vorgang wieder formal als Lösung behandeln und ebenso, wie im Fall des Alkaliüberschusses, eine Bindungswärme des Halogens berechnen (83). Doch ist sie diesmal negativ, es ist

$$W_{Br} = 1{,}2\ e\text{-Volt für } KBr,$$
$$W_{J} = 0{,}8\ e\text{-Volt für } KJ.$$

Dieser Arbeitsbetrag muß in den Kristall hineingesteckt werden, um ein überzähliges Halogenatom in ihm (unter Molekülbildung, siehe unten!) unterzubringen.

Die bei hohen Temperaturen verfärbten Kristalle müssen rasch auf Zimmertemperatur herunter abgeschreckt werden. Andernfalls wird

[1]) Man wendet die Gleichung (7) auf beide Maxima an und bestimmt die Konstante A nach einem später zu beschreibenden elektrischen Verfahren. Für Jod stimmt die empirisch bestimmte Konstante A mit der aus Gleichung (6) berechneten überein.

das überschüssige Halogen, der Metallkolloidbildung entsprechend, in einzelnen Nestern als Fremdkörper ausgeschieden (Tyndallkegel!). Von kleinen, fast immer unvermeidlichen derartigen Ausscheidungen rührt das mit III bezeichnete Maximum im Absorptionsspektrum des *KBr*-Kristalls in Fig. 13 her.

Man darf die Absorptionsspektren, also die Doppelbande I und II in Fig. 13, keineswegs freien Halogenatomen zuschreiben. Sie gehören vielmehr, ähnlich den Spektren der Farbzentren, einer Adsorptionsverbindung an, etwa in der Art von KJ_3. Dafür spricht überzeugend die Ähnlichkeit zwischen den Absorptionsspektren in Fig. 13 und denjenigen, die de Boer und Custers bei Adsorption des Halogens an „vakuumsublimierten" CaF_2-Schichten gefunden haben.

Der Mechanismus der Diffusion, durch den das Halogen in den Kristall eindringt, ist recht interessant. Er wird aber, ebenso wie die Diffusion bei der Bildung der Farbzentren, erst im Anschluß an die Leitungsvorgänge besprochen werden (§ 8 und 9).

Teil II

Lichtelektrische Ströme in den Kristallen

§ 7. Lichtelektrische Primärströme in Kristallen mit Metallüberschuß (Farbzentren). Als lichtelektrischen Primärstrom[1]) bezeichnen wir die Abwanderung der vom Licht abgespaltenen Elektronen und ihren Ersatz. Dieser Ersatz hat die bei Abwanderung der Elektronen verbleibenden positiven Restladungen auszugleichen. Das kann auf zweierlei Arten vor sich gehen: Erstens können Elektronen nachrücken, die zwischen der Restladung und der Kathode späterhin durch Wärme oder Licht abgespalten werden („Elektronenersatzleitung"). Zweitens kann der Ausgleich durch elektrolytische Leitung des Grundmaterials erfolgen(47). — Unausgeglichene Restladungen erzeugen eine Polarisation, schwächen das elektrische Feld und setzen die stationären lichtelektrischen Ströme oft weit unter die Einsatzwerte herab. Doch kann man diese Störung immer vermeiden, wenn man sich auf den Grenzfall hinreichend kleiner Lichtmengen beschränkt. Diese meßtechnische Bedingung muß stets beachtet werden.

Der zeitliche Verlauf des lichtelektrischen Primärstromes hängt stark von der Temperatur ab (1, 70). Die Fig. 16 zeigt das am Beispiel eines farbzentrenhaltigen *NaCl*-Kristalls (72).

Die gesamte Beobachtungsdauer ist in drei Zeitabschnitte A, B und C eingeteilt. Im Abschnitt A wird Licht in der Bande der Farbzentren zur Absorption gebracht, im Abschnitt B folgt eine Dunkelpause und im Abschnitt C wird langwelliges, praktisch nur von den F'-Zentren absorbiertes Licht eingestrahlt.

Bei tiefen Temperaturen ergibt sich während der Lichtabsorption in der F-Bande ein praktisch zunächst konstanter Strom i_e mit trägheitslosem Einsatz (5). Deutung (1, 48): Die von den Farbzentren abgespaltenen Elektronen laufen auf die Anode zu und bleiben nach einem „mittleren Schubweg w" stecken. Dieser wird auf vielen „mittleren freien Weglängen" durchlaufen und ist meist klein gegenüber dem Abstand d der Elektroden. Ferner ist er nach eingehenden Messungen der elektrischen Feldstärke $\mathfrak{E}$ proportional. Der Schubweg w ist die auf die Anode hin gerichtete Wegkomponente der Elektronen, längs deren ihre Zahl auf den $e$ten Teil, also auf 37 Proz. absinkt. Am Ende der Schubwege bilden die Elektronen im Verein mit (irgendwie ausgezeichneten) positiven Ionen des Gitters neue Zentren mit loserer Bindung, die F'-Zentren. — Bei höheren Temperaturen folgt dann während der Belichtung wie nach ihr in der Dunkelpause ein träger Strom mit den schraffierten Stromzeitflächen. Deutung: Der Abstand zwischen den Elektronen und den positiven Restladungen wird durch eine thermische Diffusion der Elektronen weiter vergrößert. Die in F'-Zentren lose gebundenen Elektronen werden thermisch abdissoziiert, laufen im Felde weiter und werden dann abermals im F'-Zustand gebunden. Dies Spiel kann sich so oft wiederholen, bis das Elektron einmal wieder in einer F-Bindung festgelegt wird. — Endlich kann man bei tiefen Temperaturen die Wirkung der Wärme durch eine Lichtabsorption in den F'-Zentren ersetzen (Teilbild I) oder unterstützen (Teilbild II und III). So entstehen die in Fig. 16 karierten Stromzeitflächen.

Für quantitative Beobachtungen mißt man entweder den trägheitslosen Einsatzwert i_e des lichtelektrischen Primärstromes oder, bei höheren Temperaturen, die gesamte Stromzeitfläche einschließlich der nicht schraffierten Teile in Fig. 16. Dann gelten die Beziehungen

$$\eta \cdot \frac{w}{\mathfrak{E}} = \frac{i_e}{J_{abs}} \cdot \frac{d}{\mathfrak{E}} \cdot P \qquad (10)$$

[1]) Gegensatz: Lichtelektrischer Sekundärstrom. Dieser fehlt in den Alkalihalogenidkristallen, hat aber in früheren Jahren die Untersuchung der lichtelektrischen Erscheinungen in anderen Kristallen sehr erschwert. Die Sekundärströme werden vom Licht relaisartig ausgelöst, indem eine Elektronenleitfähigkeit durch das Licht geschaffen oder vergrößert wird. Die im Sekundärstrom fließenden Elektrizitätsmengen können die Ladung der vom Licht abgespaltenen Elektronen um viele Zehnerpotenzen übertreffen. Man vgl. die Arbeit von W. Lehfeldt, Gött. Nachr. math.-phys. Kl. N. F. Phys. 1, 193, 1935.

und

$$\eta \cdot \frac{w}{\mathfrak{E}} = \frac{\int i\,dt}{E_{abs}} \cdot \frac{d}{\mathfrak{E}} \cdot P. \qquad (11)$$

Dabei bedeuten:

η die — zunächst unbekannte — Quantenausbeute, also das Verhältnis der Zahl der vom Licht freigemachten Elektronen zur Zahl der absorbierten Lichtquanten, $\mathfrak{E}$ die Feldstärke in Volt/m, d der Abstand der Elektroden in m, J_{abs} die Leistung des absorbierten Lichtes, gemessen in Watt, E_{abs} die Energie des absorbierten Lichtes, gemessen in Wattsec, $P = \frac{h\nu}{e}$, gemessen in Volt ($e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Amp · sec), h die Plancksche Konstante $= 6{,}55 \cdot 10^{-34}$ Watt · sec².

Diese Messungen werden bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, jedoch ohne Zuhilfenahme langwelligen, in den F'-Zentren absorbierten Lichtes. Man beschränkt sich in Fig. 16 also auf die Zeitabschnitte A und B. Fig. 17 zeigt die Ergebnisse für *NaCl* (72). Für Temperaturen unter 30° C entspricht der zeitliche Verlauf des lichtelektrischen Stromes dem Teilbild I der Fig. 16, für Temperaturen oberhalb von 30° C hingegen den Teilbildern II—IV.

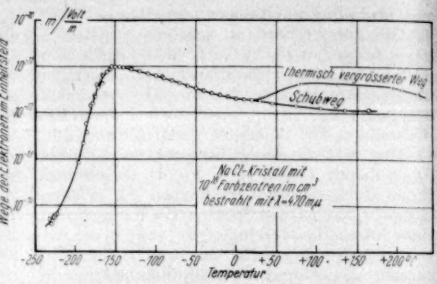


Fig. 17. Einfluß der Temperatur auf die Elektronenwege in *NaCl*-Kristallen.

— Unterhalb von 30° C werden die Elektronenwege nach Gleichung (10) berechnet, oberhalb von 30°, soweit möglich, sowohl nach Gleichung (10) wie nach Gleichung (11), bei den höchsten Temperaturen nur nach Gleichung (11). So bekommt man oberhalb von 30° C sowohl die anfänglichen Schubwege (Kreise) wie die nachträglich thermisch vergrößerten Wege (Kreuze). Beide sind auf das Einheitsfeld 1 Volt/m umgerechnet und zunächst noch mit dem unbekannten Faktor η der Quantenausbeute multipliziert, der unter der Gleichung (11) definiert ist.

Die entsprechenden Messungen sind für *NaBr*, *KCl*, *KBr*, *KJ*, *RbCl*, *RbBr* und *RbJ* ausgeführt worden. In allen Fällen findet man grundsätzlich das gleiche Verhalten. Als zweites Beispiel bringt die Fig. 18 Messungen an *KCl* (85). Die bei verschiedenen Temperaturen auftretenden Stromformen sind in der obersten Reihe schematisch vermerkt. Diese Fig. 18 bringt eine in Fig. 17 fehlende Nebenerscheinung: Ein Wiederanstieg der Schubwege im Bereich der tiefsten Temperaturen.

Nicht minder wichtig als die Temperaturabhängigkeit ist eine zweite Tatsache: Das Produkt $\eta \frac{w}{\mathfrak{E}}$ ist in weitem Bereich der Konzentration der Farbzentren proportional. Das gilt jedoch nur für die Schubwege, nicht für die thermisch vergrößerten Wege (Fig. 19). Die Messungen sind in *KCl* bei — 100° ausgeführt worden, und zwar an 5 verschiedenen Kristallen, um die Größe der individuellen Schwankungen zu zeigen (85). Nach diesem Befund dienen die F-Zentren nicht nur als Elektronenquelle, sondern ihre Anwesenheit im Gitter begrenzt auch den Schubweg der freien Elektronen. Ein Elektron wird durch ein Lichtquant von

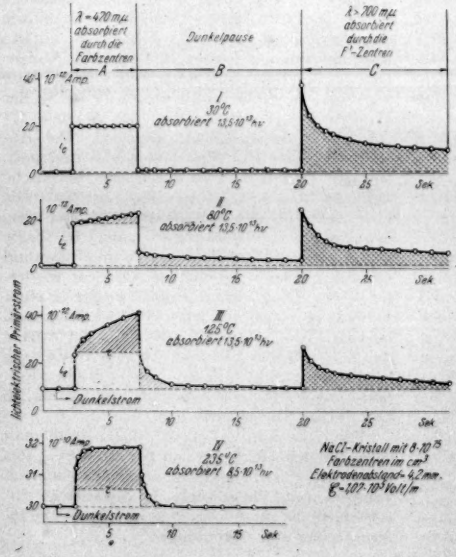


Fig. 16. Zeitlicher Verlauf des lichtelektrischen Primärstromes in *NaCl*-Kristallen in seiner Abhängigkeit von der Temperatur.

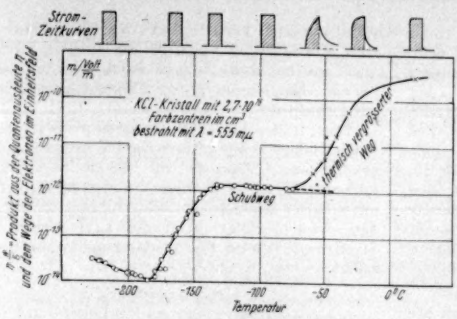


Fig. 18. Einfluß der Temperatur auf die Elektronenwege in *KCl*-Kristallen.

einem *F*-Zentrum abgespalten und läßt an seinem Platz ein positives Alkaliion zurück. Das Elektron diffundiert dann, freie Weglängen durchlaufend, im elektrischen Felde. Nach einem endlichen Schubweg w wird es in der Nachbarschaft eines anderen *F*-Zentrums von einem positiven Ion eingefangen. Dabei bildet es ein neues Alkaliatom. Die beiden benachbarten Alkaliatome zeigen ein etwas anderes Spektrum, als zwei einzelne Farbzentren. Sie erscheinen optisch als zwei *F'*-Zentren.

Bei dem Vorgang des Einfangens hat w^{-1}, die Bedeutung einer Absorptionskonstante K_e gemäß Gleichung (1), wenn J_e die Zahl der Elektronen am Anfang bedeutet und J_d ihre Zahl, nachdem sich ihr Abstand von der Anode um d verkleinert hat. (Voraussetzung: Zickzackweg der Elektronen im freien Zustand groß gegen den mittleren Abstand der Farbzentren.) Somit kann man gemäß Gleichung (3) den durch ein Farbzentrum geschaffenen absorbierenden Querschnitt berechnen. Man findet bei $\mathfrak{E} = 1$ Volt/m in *KCl* $\beta_e = 4 \cdot 10^{-11}$ m² und Zahlen gleicher Größenordnung für *NaCl*, *KBr*, *RbCl* und *RbBr*.

Eine Diskussion der Fig. 17 und 18 beginnt man vernünftigerweise mit dem ersten Anstieg der mit „Schubwege" bezeichneten Kurven, also in *NaCl* herab bis zu −150° C und in *KCl* herab bis zu −130° C. In diesem Temperaturbereich darf man η in den Gleichungen (10) und (11) nach § 5 praktisch konstant und = 1 setzen, d. h. annehmen, daß von jedem Lichtquant ein Elektron aus einem Farbzentrum abgespalten und in einer *F'*-Bindung festgelegt wird. Damit kann man den Kurven mit den kreisförmigen Meßpunkten direkt das Verhältnis entnehmen:

$$\frac{w}{\mathfrak{E}} = \frac{\text{Schubwege der Elektronen}}{\text{Feldstärke}}$$

Das Verhältnis $\frac{w}{\mathfrak{E}}$ ist proportional einer „spezifischen elektrischen Leitfähigkeit". Diese steigt also anfänglich mit sinkender Temperatur in isolierenden Kristallen ebenso wie in Metallen. Auch ist der Absolutwert des Temperaturkoeffizienten von gleicher Größenordnung wie in Metallen (72, 81). Die Deutung wird die gleiche sein wie für Metalle: Die mittlere freie Weglänge, mit der die Elektronen bis zur Wiederfestlegung diffundieren, wächst mit abnehmender Wärmebewegung der Gitterbausteine. Dadurch wächst die Geschwindigkeit der Elektronen und mit ihr der Schubweg w.

Unterhalb der angegebenen Temperaturen (also −150° in Fig. 17 und −130° in Fig. 18!) darf man η in den Gleichungen (10) und (11) nicht mehr konstant setzen. Dort sinkt, wie Fig. 12a zeigt, die Quantenausbeute bei dem optischen Übergang $F \rightarrow F'$ und damit auch, und zwar anscheinend mehr als proportional, die Zahl der Elektronen, die im Gitter frei beweglich werden. Es versagt die optische Elektronenquelle, nicht der Leitungsmechanismus. Für diese Auffassung sprechen auch die Beobachtungen an *KCl* bei tiefen Temperaturen.

Der Wiederanstieg von $\eta \frac{w}{\mathfrak{E}}$ unterhalb von −180° im *KCl* rührt von Elektronen her, die nicht Farbzentren, sondern spurenweise anwesenden Kolloiden entstammen (85). Ihr kleiner Betrag macht sich bei höheren Temperaturen nicht bemerkbar. Die optische Abspaltung von Elektronen aus Kolloiden erfolgt nach dem Mechanismus des gewöhnlichen Oberflächenphotoeffektes, und dessen sehr kleine Ausbeute ist praktisch unabhängig von der Temperatur. Man darf also in Gleichung (10) $\eta = \text{const.}$ setzen.

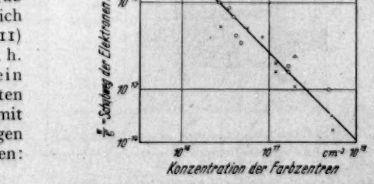


Fig. 19. Zusammenhang von Schubweg im Einheitsfeld und Konzentration der Farbzentren.

Bisher haben wir in den Fig. 17 und 18 nur die mit „Schubwege" bezeichneten Kurven (o Meßpunkte) beachtet. Bei höheren Temperaturen sind (mit ×) auch die „thermisch vergrößerten Wege" eingetragen. Sie entstehen durch eine thermische Diffusion der in F'-Zentren lose gebundenen Elektronen. Diese findet erst ihr Ende, wenn alle Elektronen in die stabile Farbzentrenbindung zurückgekehrt sind. Die bis dahin von den Elektronen zurückgelegten Wege übertreffen beim *KCl* die ursprünglichen Schubwege bis zum 500fachen. Bei + 20° erreicht $\frac{w}{\mathfrak{E}}$ den Wert $5 \cdot 10^{-10}\ \mathrm{m}/\frac{\mathrm{Volt}}{\mathrm{m}}$. Bei einer Feldstärke $\mathfrak{E}$ von 10^6 Volt/m werden also die ganzen von den Elektronen zurückgelegten Wege = 0,5 mm. In diesem Fall kann man die vom Licht abgespaltenen Elektronen aus einer Kristallplatte von wenigen Zehntel Millimeter Dicke restlos mit dem elektrischen Felde herausziehen und den lichtelektrischen Primärstrom „sättigen" (17, 31).

Teil III

Thermisch ausgelöste Elektronenströme

§ 8. Thermisch ausgelöste Elektronenströme in Kristallen mit Alkalimetallüberschuß. Die in Fig. 17 und 18 dargestellten Messungen lassen sich nicht über Temperaturen von etwa 200° hinaus ausführen, weil bei höheren Temperaturen nicht nur die F'-Zentren, sondern schon die Farbzentren ihre Plätze wechseln können. Dabei entstehen schon ohne Belichtung erhebliche Elektronenströme und neben ihnen kommt die Bewegung der optisch abgespaltenen Elektronen nicht mehr zur Geltung[1]). Daher kann man die Farbzentren bei hohen Temperaturen praktisch nicht mehr zur Auslösung von Elektronen durch Licht benutzen. Die thermische Diffusion erfaßt aber nicht nur die Farbzentren, sondern auch das Kristallgitter, und so erreicht bei höheren Temperaturen die elektrolytische Leitfähigkeit des Grundmaterials erhebliche Werte (43). Sie vermag jetzt auch positive Restladungen auszugleichen, die bei der Abwanderung großer Elektronenmengen zurückbleiben.

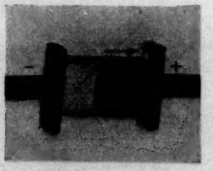


Fig. 20. Sichtbare Wanderung einer Wolke von Farbzentren zur Anode.

Diese beiden Tatsachen zusammen bewirken, daß bei hohen Temperaturen die Farbzentren als geschlossener Schwarm zur Anode wandern können (Fig. 20) (33). Diese Wanderung erfolgt mit scharfer Hinterfront. Während man sie mit dem Auge verfolgt, zeigt ein angeschalteter Strommesser die in Fig. 21 dargestellte Stromzeitkurve (33).

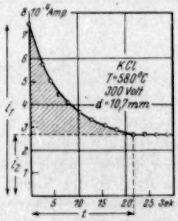


Fig. 21. Zeitlicher Verlauf des Stromes während der Auswanderung einer Farbzentrenwolke.

Formal handelt es sich in Fig. 20 um eine Reihenschaltung zweier Kristallstücke mit verschiedener elektrischer Leitfähigkeit. In dem schon klaren Stück wandern nur Ionen, in dem noch mit Farbzentren angefüllten hingegen sowohl Ionen wie Elektronen. Aus der in Fig. 21 schraffierten Stromzeitfläche $\int i\,dt$ kann man die Zahl N der Farbzentren berechnen, die ursprünglich in dem Kristall vorhanden waren und dann im Felde herausgewandert sind. Es gilt

$$N = \frac{2\int i\,dt}{e} \qquad (12)$$

($e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Amperesekunden)

unter der Voraussetzung, daß die elektrolytische Leitfähigkeit im gefärbten Teil trotz der Anwesenheit der Farbzentren nicht größer ist als im klaren. Andernfalls ist der Faktor 2 in Gleichung (12) durch einen kleineren Wert zwischen 2 und 1 zu ersetzen (51).

Der in Fig. 20 dargestellte Versuch läßt sich variieren. Man kann z. B. die Elektronen aus einer spitzen Kathode in den Kristall eintreten lassen (36). Man kann auch eine flache und zuvor anodisch polarisierte Kathode benutzen (54). Auf diese Weise kann man den ganzen Kristall weitgehend homogen mit einer Farbzentrenwolke anfüllen und einen zeitlich stationären Elektronenstrom i erhalten. Dieser überlagert

1) Man kann monochromatisch kaum mehr als einige 10^{14} Quanten pro Sekunde und cm^2 einstrahlen.

Tabelle II

	NaCl	*NaBr*	*NaJ*	*KCl*	*KBr*	*KJ*	*RbCl*	*RbBr*	*RbJ*
Grenzbeweglichkeit v_0 in $\frac{\text{m}}{\text{sec}}/\frac{\text{Volt}}{\text{m}}$	0,002	0,066	(0,074)	0,014	0,017	0,02	0,011	0,013	0,014
Thermische Abtrennungsarbeit in $e \cdot$Volt	$0{,}9_4$	$0{,}8_0$	$(0{,}7_8)$	$1{,}_0$	$0{,}8_4$	$0{,}8_3$	$0{,}8_4$	$0{,}6_8$	$0{,}6_3$

sich dem Ionenstrom i_i des nicht verfärbten Kristalls. Dabei gilt

$$i = N_0 \cdot F \cdot e \cdot v_f \frac{P}{d} \qquad (13)$$

(N_0 = Zahl der Farbzentren im m³, F = Querschnitt der Strombahn, $e = 1{,}6 \cdot 10^{-19}$ Amperesekunden, P = Spannung in Volt, d = Elektrodenabstand in m, v_f = Beweglichkeit der Farbzentren, gemessen in $\frac{\text{m}}{\text{sec}}/\frac{\text{Volt}}{\text{m}}$)

Die sichtbare Wanderung der Elektronen läßt sich beispielsweise wie folgt deuten. Die thermische Dissoziation der Farbzentren liefert unsichtbare Alkalimetallionen und unsichtbare Elektronen. Die Elektronen können mit großer Geschwindigkeit im Kristallgitter diffundieren, indem sie zwischen den Gitterbausteinen „freie Weglängen" durchlaufen. Liegt ein elektrisches Feld am Kristall, so bekommt die Diffusion eine Vorzugsrichtung auf die Anode zu. Im freien Zustand hat jedes Elektron aber nur eine begrenzte Lebensdauer. Sie endet, wenn es von einem positiven Ion eingefangen und unter Bildung eines Farbzentrums festgelegt wird. In diesem Zustand verharrt jedes Elektron längere Zeit, bis es abermals durch Wärme abgespalten wird und das Spiel von neuem beginnt. Nur in den Ruhepausen, während der Bindung im Farbzentrum, ist der Platz eines Elektrons für uns sichtbar, und auf diese Weise können wir den Weg der Elektronen zur Anode verfolgen. Scheinbar wandern sichtbare Farbzentren, also neutrale Metallatome, in Wirklichkeit aber unsichtbare Elektronen (67, 71).

Die Beweglichkeit der Farbzentren, also ihre Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Einheitsfeld kann auf verschiedene Weise gemessen werden. Am einfachsten beobachtet man eine kleine, allseitig begrenzte Farbzentrenwolke in einem sonst klaren Kristall und mißt die Geschwindigkeit direkt mit Maßstab und Uhr (44). Man kann auch die Gleichung (13) anwenden (50) oder von Messungen ausgehen, wie sie in Fig. 21 dargestellt sind. Dann gilt (51, 80)

$$v_f = \frac{1 + \frac{1}{2}\frac{i_1 - i_2}{i_2}}{tP} d^2 . \qquad (14)$$

(Vgl. Fig. 21; P = Spannung in Volt, d = Elektrodenabstand.)

Die nach diesem Verfahren gemessene Beweglichkeit steigt mit der Temperatur des Kristalls. Das zeigt Fig. 22 für 9 Salze. Man findet in allen Fällen einen exponentiellen Anstieg der Beweglichkeit mit der Temperatur (44). Es gilt die empirische Formel

$$v_T = v_0 \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \qquad (15)$$

(T = absolute Temperatur, $k = 1{,}37 \cdot 10^{-23}$ Wattsekunden/Grad, ε bedeutet eine „Abtrennarbeit").

Deutung: Mit wachsender Temperatur steigt die thermische Dissoziation der Farbzentren in Ionen und Elektronen, oder anders ausgedrückt, die Ruhepausen der Elektronen in der Farbzentrenbindung werden kürzer. Im Grenzfall hoher Temperatur fallen diese Aufenthalte ganz fort und die Beweglichkeit der Farbzentren erreicht den Grenzwert v_0. Einige Zahlenwerte von v_0 findet man in Tabelle II (50).

Sie sind den in Fig. 22 dargestellten Messungen entnommen und erheben noch keinen Anspruch

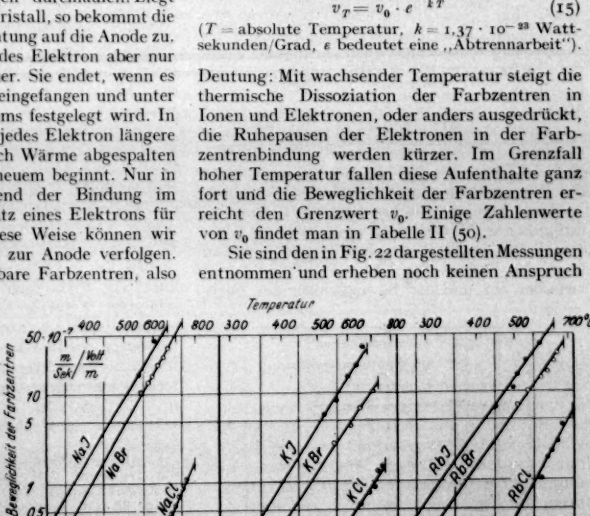


Fig. 22. Beweglichkeit der Farbzentren in Abhängigkeit von der Temperatur.

auf Genauigkeit. Die Grenzbeweglichkeiten v_0 sind von der gleichen Größenordnung wie die Beweglichkeit der Elektronen in Kupfer und anderen gut leitenden Metallen.

Bei den Messungen nach dem an erster Stelle genannten Verfahren muß man kleine Konzentrationen der Farbzentren anwenden. Sonst könnte der Fall eintreten, daß die elektrolytische Leitung nicht zum Ausgleich der positiven Restladungen ausreicht und die Beweglichkeit zu klein gemessen wird. Außerdem hat die Konzentration einen Einfluß auch auf die richtig gemessene Beweglichkeit der Farbzentren, doch ist der Einfluß gering. Das zeigt Fig. 23. Er macht sich nur bei niedrigen Temperaturen bemerkbar, bei hohen Temperaturen ist die Beweglichkeit der Farbzentren bis zu Konzentrationen von $10^{18}/cm^3$ praktisch konstant (80).

Durch die Wahl des Temperaturmaßstabes lassen sich die Kurven der Fig. 23 für Salze mit dem gleichen Kation zur Deckung bringen. In Fig. 24 geben die Abszissen die absoluten Temperaturen, jedoch für jedes der Salze dividiert durch eine „charakteristische Temperatur Θ", wie man sie aus der Temperaturabhängigkeit der spezifischen Wärme oder sonstwie ableiten kann. Die Ordinaten, also die Beweglichkeiten der Farbzentren, sind im Gegensatz zur Fig. 23 direkt, also nicht in logarithmischer Teilung, dargestellt. – Nach diesem Befund ist der Dissoziationsgrad der Farbzentren, also das Exponentialglied in Gleichung (14), im wesentlichen durch die Wärmeschwingungen des Gitters bestimmt.

Liegt kein elektrisches Feld am Kristall, so diffundieren die thermisch abgespaltenen Elektronen frei in alle Richtungen (56, 57, 65). Man kann die Diffusionszahl D messen und findet zwischen ihr und der Beweglichkeit der Farbzentren den gleichen Zusammenhang, wie er für Beweglichkeit und Diffusionszahl für Ionen in Lösungen bekannt ist (74). In den Grenzfällen

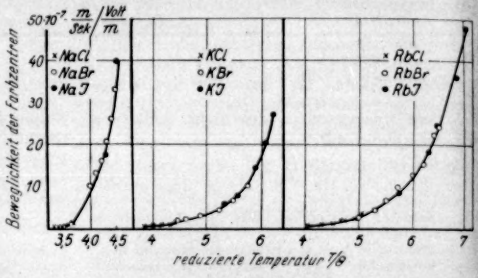


Fig. 24. Die Beweglichkeit der Farbzentren in Salzen mit gleichem Kation in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur.

hoher Temperatur oder sehr kleiner Konzentration der Farbzentren gilt die einfache Beziehung

$$v_f = D \cdot \frac{e}{kT} \qquad (16)$$

[v in $\frac{\text{m}}{\text{sec}}/\frac{\text{Volt}}{\text{m}}$, Diffusionszahlen A in m^2/sec, $k = 1{,}37 \cdot 10^{-23}$ Wattsekunden/Grad, T und e siehe bei Gleichung (15)].

Außerhalb dieser Grenzfälle muß man die elektrolytische Leitfähigkeit des Grundmaterials und den Mechanismus der Ionenleitung berücksichtigen (65).

Die thermische Diffusion der Elektronen gibt auch die Erklärung für die in § 3 beschriebenen Erscheinungen, also die Herstellung von Farbzentren durch Erhitzen der Kristalle im Dampf des Kationenmetalles[1]).

§ 9. Thermisch ausgelöste Elektronenströme in Kristallen mit Halogenüberschuß. Der in § 8 besprochene Vorgang läßt sich kurz als Elektronen-Überschußleitung beschreiben. Neutrale Alkaliatome (Farbzentren) werden durch Abgabe überschüssiger Elektronen in positive Ionen, also normale Gitterbausteine, zurückverwandelt. – Das Gegenstück hierzu, eine Elektronen-Mangelleitung, kann man in Kristallen mit stöchiometrisch überschüssigen Halogenatomen beobachten[2]). Hier

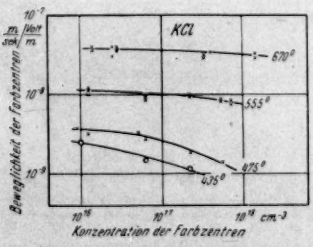


Fig. 23. Einfluß der Konzentration der Farbzentren auf ihre Beweglichkeit.

1) Die Zurückführung einer Metalldiffusion auf die Diffusion von Elektronen ist zuerst von J. Eggert und W. Noddack, Zeitschr. f. Elektrochem. **32**, 496, 1926, vorgeschlagen worden, um die Zusammenflockung von Silberatomen in $AgBr$-Kristallen zu deuten.

2) Die allgemeine Bedeutung eines stöchiometrischen Überschusses des elektronegativen Gitterbausteines für die thermisch ausgelösten

wird das sichtbare neutrale Halogen durch Ersatz fehlender Elektronen in negative Ionen, also normale Gitterbausteine, zurückverwandelt. Diese Aufnahme kann im elektrischen Felde nach dem Mechanismus der Ersatzleitung (§ 7) vor sich gehen, falls die Wärmebewegung eine thermische Diffusion der Elektronen ermöglicht. Dann entzieht ein neutrales Halogenatom seinem zur Kathode hin folgenden Nachbarn ein Elektron. Dadurch wird es selbst zu einem Ion und unsichtbar. Gleichzeitig verwandelt es seinen Nachbarn in ein sichtbares Halogenatom. Auf diese Weise wandert die sichtbare Wolke des Halogenüberschusses auf die Kathode zu (61). Der Vorgang gleicht durchaus dem in Fig. 20 dargestellten, nur muß man sich das +- und —-Zeichen vertauscht denken. Auch hier wandert scheinbar neutrales Halogen im elektrischen Felde. In Wirklichkeit aber wandern Elektronen nach dem Schema des Ersatzstromes.

Alles in § 8 Ausgeführte läßt sich sinngemäß auf die elektrischen Beobachtungen an Kristallen mit Halogenüberschuß übertragen. So zeigt z. B. die Stromzeitfläche bei der Auswanderung der Halogenwolke die gleiche Gestalt wie in Fig. 21. Man kann die Zahl der Halogenatome nach Gleichung (12) bestimmen. Ferner kann man die Beweglichkeit des Halogens ebenso messen, wie oben im Fall der Farbzentren. Dabei ergibt sich im Unterschied von den Farbzentren eine erhebliche Abhängigkeit der Halogenbeweglichkeit von der Konzentration (83). Das zeigen die Messungen in Fig. 25. Doch steigt auch hier die Beweglichkeit mit der Temperatur des Kristalls, das sieht man in Fig. 26 (83). Der

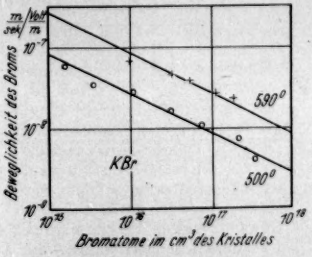


Fig. 25. Beweglichkeit von überschüssigem Brom in *KBr*-Kristallen in Abhängigkeit von der Konzentration.

Elektronenströme ist meines Wissens zuerst von B. Gudden (Erlanger Berichte **62**, 289, 1930) erkannt worden. Daran haben dann C. Wagner und W. Schottky Folgerungen geknüpft, die für das Problem der Halbleiter außerordentlich wichtig sind.

Zusammenhang der Beweglichkeit v mit der Temperatur läßt sich wiederum mit der empirischen Gleichung (14) darstellen. Die Tabelle III enthält einige Zahlenwerte für die Grenzbeweglichkeit v_0 und die Abtrennbarkeit w.

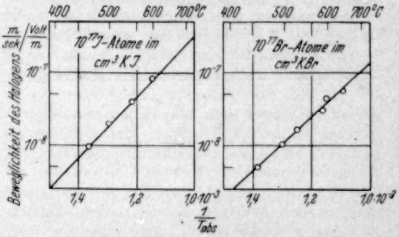


Fig. 26. Beweglichkeit des Halogens in Abhängigkeit von der Temperatur.

So besteht also eine weitgehende Analogie zwischen der Elektronenüberschußleitung und der Elektronenmangelleitung. Doch gibt es quantitativ auch beachtliche Unterschiede. Diese betreffen vor allem die thermische Diffusion des Halogens ohne Anwendung eines elektrischen Feldes. Diese benutzten wir in § 6 zur Herstellung des stöchiometrischen Halogenüberschusses. Dieser Vorgang erfolgt nur zum Teil durch Elektronendiffusion. Beim *KBr* diffundieren, z. B. beim Halogen-Dampfdruck 1 Atm., etwa 50 Proz. als ungeladene Brommoleküle (83).

Tabelle III

	KBr	*KJ*
Grenzbeweglichkeit v_0 in $\frac{\text{m}}{\text{sec}} / \frac{\text{Volt}}{\text{m}}$	0,0007	0,005
Thermische Abtrennungsarbeit in $e \cdot$ Volt	0,7	0,8

Teil IV

Photochemische Vorgänge

§ 10. Vorbemerkung. Die photochemischen Vorgänge in festen Körpern werden ganz überwiegend an Silbersalzen, insbesondere *AgBr*, untersucht. Das ist durch die außerordentliche Wichtigkeit der Photographie bedingt. Die überwiegende Mehrzahl der Untersuchungen benutzt die in der Praxis vorkommenden Belichtungsbedingungen. Es werden pro cm³ rund gerechnet 10^{14} Lichtquanten zur Absorption gebracht und von gleicher Größenordnung ist die Zahl der im cm³ vom Licht umgewandelten Moleküle, aus denen nachher die Keime entstehen. Unter

diesen Bedingungen bleibt die Lichtwirkung „latent", weil die Salzschichtdicke der photographischen Platten usw. nur die Dicke weniger μ beträgt und sich infolgedessen unter 1 cm² Oberfläche nur etwa 10^{10} umgewandelte Moleküle befinden (24, 38). Bei derartig kleinen Schichtdicken machen sich umgewandelte Moleküle optisch erst dann bemerkbar, wenn ihre Konzentration etwa 10^{18}/cm³ erreicht oder sich unter 1 cm² Schicht 10^{14} umgewandelte Moleküle befinden. Man muß daher bei den dünnen photographischen Schichten zum Hilfsmittel der chemischen Entwicklung greifen. Man muß an den primären Reaktionsprodukten (oder den aus ihnen entstandenen Keimen) Silbersalze abscheiden, die die Zahl der primär vom Licht umgewandelten Moleküle um viele Zehnerpotenzen übertreffen. Will man ohne Entwicklung arbeiten (wie z. B. bei Auskopierpapieren), so muß man mindestens 10^{18} Quanten pro cm³ zur Absorption bringen und sich damit weit von den normalen Belichtungsbedingungen der photographischen Platten entfernen.

Die chemische Entwicklung bringt, so groß auch ihr praktischer Nutzen ist, für die Untersuchung der photochemischen Fragen erhebliche Schwierigkeiten mit sich. Es bestand daher ein großes Interesse, die chemische Entwicklung bei der Erforschung der photographischen Vorgänge in festen Körpern auszuschalten und die elementare oder latente Lichtwirkung direkt zur Beobachtung zu bringen. Diese Aufgabe ließ sich mit den Alkalihalogenidsalzen in besonders einfacher Weise lösen. Als primäres photochemisches Reaktionsprodukt erscheinen in ihnen die Farbzentren. Man kann leicht mit klaren Kristallschichten von etwa 1 cm Dicke oder noch mehr arbeiten. In diesen braucht man wie bei der normalen photographischen Belichtung pro cm³ nicht mehr als etwa 10^{14} Lichtquanten zur Absorption zu bringen. Dann hat man unter 1 cm² Oberfläche mindestens 10^{14} Farbzentren, während es bei den dünnen photographischen Emulsionsschichten nur etwa 10^{10} umgewandelte Moleküle wären. Die 10^{14} Farbzentren lassen sich aber sowohl optisch wie elektrisch schon nachweisen und messen. So gelangt man zu Modellversuchen über die latente Lichtwirkung, deren Ergebnisse sich sinngemäß auf die technisch bedeutsamen Silbersalze übertragen lassen (26).

§ 11. Photochemisch wirksame Lichtabsorptionen. Bei den photographisch benutzten Silbersalzen fällt der wirksame Spektralbereich mit der ins Sichtbare reichenden Eigenabsorption des *AgBr* zusammen. Den photographischen Elementarprozeß hat man seit langem als Übergang eines Elektrons von einem Halogenanion zu einem Metallkation gedeutet[1]). Das primäre Reaktionsprodukt sollten neutrale *Ag*-Atome sein und diese sollten die Vorstufe der Entwicklungskeime bilden. In Analogie zu diesen photographischen Arbeiten haben wir auch bei den Alkalisalzen zunächst Licht benutzt, das im Bereich der ersten ultravioletten Bande des Kristalls (Fig. 3 und 4) absorbiert wurde (25). Zugunsten dieser Wahl sprach u. a. die Tatsache, daß man die Frequenzen der ersten Bande aller Salze ganz gut darstellen kann, wenn man einen Elektronenübergang vom Anion zum Kation annimmt und eine empirische Formel benutzt, in die außer der Gitterkonstante nur die Ionisierungsspannungen des Metalls und die beiden Elektronenaffinitäten des Halogens eingehen (23, 35). — Aus meßtechnischen Gründen konnte nur der langwellige Ausläufer der ersten Absorptionsbande benutzt werden: es war ja notwendig, Kristalle von rund 1 cm Dicke noch homogen mit photochemisch wirksamem Licht zu durchstrahlen. Im Maximum der ersten Bande kann man aber nur eine Schichtdicke von rund $^1/_{100}\,\mu$ durchstrahlen, weil die Absorptionskonstante rund 10^6 cm^{-1} beträgt (Tabelle I). Man soll nicht 10^{14}/cm³ überschreiten, hat aber nur 10^{-6} cm³ verfügbar. Also bekommt man unter 1 cm² Fläche nur 10^8 Zentren, während man bei der photographischen Platte immerhin noch 10^{10}/cm² erreicht. Man hätte also dort noch viel ungünstigere Bedingungen als bei der photographischen Platte.

Die Wahl der photochemisch wirksamen Wellenlänge war aber in anderer Beziehung höchst ungünstig. Die Lichtabsorption im langwelligen Ausläufer der ersten Absorptionsbande kann zwar, wie vorausgesetzt, von Molekülen des Gitters herrühren, die thermisch oder sonst wie besonders gestört sind und daher schon auf kleine Frequenzen ansprechen. Nicht minder wahrscheinlich ist aber eine Lichtabsorption durch fremde Moleküle, die schon als Verunreinigungen im Verhältnis 1:10^6 Lichtabsorptionen in der benutzten Größe verursachen können (46, 87). — Daher war es unerläßlich, eine photochemisch wirksame Lichtabsorption zu finden, deren Zentren sicher bekannt waren. Das ist gelungen.

Die einwandfreiesten Verhältnisse bekommt man bei Alkalihalogenidkristallen, die kleine Mengen von Alkalihydrid enthalten (78). Man kann derartige „Mischkristalle" auf verschiedene Weise herstellen. Am besten erhitzt man einen farbzentrenhaltigen Kristall in einer Atmosphäre von H_2. Der H_2 diffundiert rasch in den Kristall hinein und verwandelt die sichtbaren

1) S. E. Sheppard und A. P. Trivelli, Phot. Journ. **61**, 403, 1921.

Farbzentren in unsichtbare Hydridmoleküle. Bei einem Druck von 100 Atm. erfolgt diese Diffusion mit überraschender Geschwindigkeit, millimeterlange Wege werden in Sekunden zurückgelegt. (Dabei diffundieren Moleküle, nicht etwa

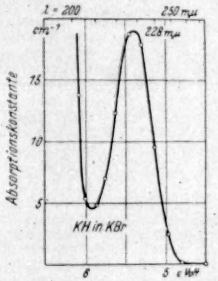


Fig. 27. Absorptionsspektrum eines KBr-Kristalls mit KH-Zusatz. Die Bande wurde früher U-Bande genannt.

Protonen!(84). Das im Sichtbaren farblose Alkalihydrid hat im Ultravioletten eine glockenförmige Absorptionsbande. Die Fig. 27 zeigt als Beispiel Messungen an KH (oder richtiger KD) in KCl (78). Früher nannten wir diese Absorptionsbande in Unkenntnis ihrer Entstehung die U-Bande des Salzes (39).

In ähnlicher Weise kann man auch K_2O-haltige Mischkristalle herstellen und ihre wohldefinierte Lichtabsorption für photochemische Zwecke verwenden (55, 62). Sicher ist die Zahl brauchbarer Zusätze noch größer (69, 76). Aber systematische Untersuchungen stehen noch aus.

§ 12. Messungen der photochemischen Ausbeute auf optischem und elektrischem Wege. In Gasen hängt die photochemische Dissoziation von Molekülen nicht nur von der Aufnahme eines Lichtquantes, sondern außerdem von der thermischen Schwingungsenergie der Moleküle ab. Entsprechendes gilt für die photochemischen Vorgänge in den Alkalisalzen, also z. B. die optische Dissoziation von KH in unsichtbaren Wasserstoff und sichtbare Farbzentren (52). Es wird Licht in der KH-Bande (Fig. 27) zur Absorption gebracht. Dabei verschwindet diese Bande und statt ihrer erscheint die Bande der Farbzentren. Die Fig. 28 zeigt die Ausbeute dieser photochemischen Reaktion in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur. Sie läßt sich darstellen durch die Gleichung

$$\eta_T = 1 - \left(1 - e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}\right)^A, \qquad (17)$$

und zwar mit den Zahlenwerten $\varepsilon = 0{,}085\,e$-Volt und einem Wert von A zwischen 7 und 8 (59, 82).

Bis zu rund 150° C wurde die Menge der gebildeten Farbzentren auf optischem Wege bestimmt. Bei noch höheren Temperaturen aber versagt dies Verfahren. Dann wird die Lebensdauer der Farbzentren zu klein. Sie werden thermisch größtenteils in KH-Moleküle zurück-

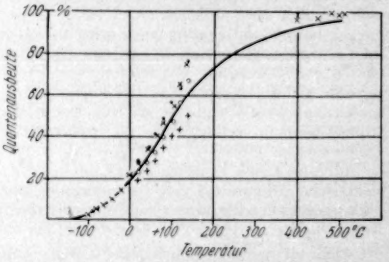


Fig. 28. Einfluß der Temperatur auf die Quantenausbeute bei der photochemischen Bildung von Farbzentren aus KH-Molekülen im Innern eines KBr-Kristalls. (Photochemische Umwandlung von U- in F-Zentren.)

verwandelt (64). Bei höheren Temperaturen wurde ein elektrisches Verfahren zur Messung der Farbzentren angewandt. Man strahlt Licht von bekannter Leistung (meist einige 10^{-6} Watt, entsprechend einigen 10^{12} Lichtquanten pro Sekunde) auf den Kristall und mißt den stationären lichtelektrischen Strom. Ist dieser erheblich kleiner als der elektrolytische Dunkelstrom des Kristalls, so ergibt seine Stromspannungskurve eine einwandfreie Sättigung (Fig. 29).

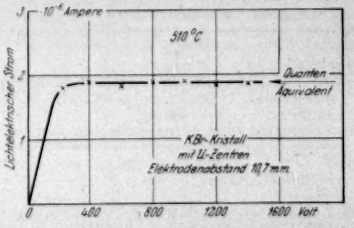


Fig. 29. Strom-Spannungskurve eines stationären lichtelektrischen Stromes, der bei der Bildung von Farbzentren aus KH-Molekülen auftritt. Der Kristall wurde nur mit einer schmalen Lichtsonde belichtet.

Aus dem Sättigungsstrom kann man die Zahl der zur Anode wandernden Elektronen und damit der gebildeten Farbzentren herleiten. Nach Schluß der photochemischen Bestrahlung kann man den Rest

der Farbzentren, ebenso wie in Fig. 20 dargestellt, aus dem Kristall herauswandern sehen (46, 63, 73).

Hier ist der lichtelektrische Strom lediglich ein Hilfsmittel zur Messung der Zahl der gebildeten Farbzentren und somit der Quantenausbeute. Man kann jedoch mit gleichzeitigen elektrischen und optischen Beobachtungen auch weitere, den Mechanismus des Elementarvorganges betreffende Fragen behandeln. So kann man z. B. feststellen, daß die optische Dissoziation der *KH*-Moleküle mit Bildung der Farbzentren nicht von einer Elektrizitätsbewegung meßbarer Größe begleitet ist (76). Der Elektronenübergang erfolgt nur in molekularen Dimensionen.

Auch bei tiefen Temperaturen kann man das elektrische Hilfsmittel zur Untersuchung des photochemischen Elementarprozesses anwenden. Reicht die Menge der gebildeten Farbzentren bei der gegebenen Dicke des Kristalls nicht zum optischen Nachweis der Farbzentren aus, so kann man Licht in der Farbzentrenbande zur Absorption bringen und die Elektronen dort ebenso beweglich machen, wie das in § 7 gezeigt wurde (29). Die Untersuchung der photochemischen Elementarvorgänge in festen Körpern steht noch durchaus am Anfang. Es ist auch hier nur über einen Teil der Tatsachen berichtet worden. Doch werden die obigen Beispiele gezeigt haben, daß man diese Vorgänge jetzt allein mit physikalischen Hilfsmitteln, mit optischen und elektrischen Beobachtungen, erfolgreich bearbeiten kann.

Literaturverzeichnis

Verzeichnis der im Göttinger Institut über Alkalihalogenidkristalle ausgeführten Arbeiten, soweit sie diesem Bericht zugrunde gelegt sind (also ohne die Arbeiten über Fluoreszenz und Phosphoreszenz dieser Kristalle).

1925

1) B. Gudden und R. W. Pohl, Über den lichtelektrischen Primärstrom in *NaCl*-Kristallen. Zeitschr. f. Phys. **31**, 651.
2) Z. Gyulai, Zur lichtelektrischen Leitung in *NaCl*-Kristallen. Zeitschr. f. Phys. **31**, 296.
3) Z. Gyulai, Zum Quantenäquivalent bei der lichtelektrischen Leitung. Zeitschr. f. Phys. **32**, 103.
4) Z. Gyulai, Zum Absorptionsvorgang in lichtelektrisch leitenden *NaCl*-Kristallen. Zeitschr. f. Phys. **33**, 251.
5) W. Flechsig, Zur Kenntnis des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen. Zeitschr. f. Phys. **33**, 372.
6) B. Gudden und R. W. Pohl, Zur lichtelektrischen Leitung bei tiefen Temperaturen. Zeitschr. f. Phys. **34**, 249.

1926

7) Z. Gyulai, Lichtelektrische und optische Messungen an blauen und gelben Steinsalzkristallen. Zeitschr. f. Phys. **35**, 411.
8) R. W. Pohl, Zur quantenhaften Lichtabsorption in festen Körpern. Naturwiss. **14**, 214.
9) S. Kyropoulos, Ein Verfahren zur Herstellung großer Kristalle. Zeitschr. f. anorg. Chem. **154**, 308 (Tamman-Festschr.).
10) W. Flechsig, Zur Lichtabsorption in verfärbten Alkalihalogeniden. Zeitschr. f. Phys. **36**, 605.
11) Z. Gyulai, Zur additiven Färbung von Alkalihalogenidkristallen. Zeitschr. f. Phys. **37**, 889.
12) B. Gudden und R. W. Pohl, Über den scheinbaren Antagonismus kurzer und langer Wellen bei der inneren lichtelektrischen Wirkung. Zeitschr. f. Phys. **37**, 881.
13) R. Hilsch und R. Ottmer, Zur lichtelektrischen Wirkung in natürlichem blauen Steinsalz. Zeitschr. f. Phys. **39**, 644.
14) Z. Gyulai, Über den Vorgang der Erregung bei der Lichtabsorption in Kristallen. Zeitschr. f. Phys. **39**, 636.

1927

15) R. Hilsch, Über die ultraviolette Absorption einfach gebauter Kristalle. Zeitschr. f. Phys. **44**, 421.
16) Z. Gyulai, Die Dispersion einiger Alkalihalogenide im Ultravioletten. Zeitschr. f. Phys. **46**, 80.

1928

17) W. Flechsig, Über die Sättigung des lichtelektrischen Primärstromes in Kristallen. Zeitschr. f. Phys. **46**, 788.
18) R. Ottmer, Zur Kenntnis der Absorptionsspektra lichtelektrisch leitender Alkalihalogenide. Zeitschr. f. Phys. **46**, 798.

1929

19) R. Hilsch und R. W. Pohl, Über die ersten ultravioletten Eigenfrequenzen einiger einfacher Kristalle. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. S. 1.
20) R. Hilsch und R. W. Pohl, Die in Luft meßbaren ultravioletten Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenide. Zeitschr. f. Phys. **57**, 145.
21) A. Smakula, Über den Einfluß von Fremdionen auf die photochemischen Vorgänge in Alkalihalogeniden. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. S. 110, 1929.

1930

22) A. Smakula, Über Erregung und Entfärbung lichtelektrisch leitender Alkalihalogenide. Zeitschrift f. Phys. **59**, 603.
23) R. Hilsch und R. W. Pohl, Einige Dispersionsfrequenzen der Alkalihalogenidkristalle im Schumanngebiet. Zeitschr. f. Phys. **59**, 812.
24) R. Hilsch und R. W. Pohl, Über das latente photographische Bild. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. S. 176, 1930.
25) A. Smakula, Über die Verfärbung der Alkalihalogenidkristalle durch ultraviolettes Licht. Zeitschr. f. Phys. **63**, 762.
26) R. Hilsch und R. W. Pohl, Zur Photochemie der Alkali- und Silberhalogenidkristalle. Zeitschrift f. Phys. **64**, 606.
27) H. Fesefeldt, Der Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsspektra der Alkalihalogenidkristalle. Zeitschr. f. Phys. **64**, 623.
28) E. Gundelach, Die Dispersion von *KBr*-Kristallen im Ultraroten. Zeitschr. f. Phys. **66**, 775.

1931

29) R. Hilsch und R. W. Pohl, Über die Lichtabsorption in einfachen Ionengittern und den elektrischen Nachweis des latenten Bildes. Zeitschr. f. Phys. **68**, 721.
30) E. Mollwo, Über die Absorptionsspektra photochemisch verfärbter Alkalihalogenidkristalle. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. S. 97.
31) W. Flechsig, Über die Stromspannungsabhängigkeit bei der lichtelektrischen Leitung in Kristallen. Physik. Zeitschr. **32**, 843.

1932

32) E. Mollwo, Zur additiven Färbung der Alkalihalogenidkristalle. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. S. 1, 1932.
33) O. Stasiw, Die Farbzentren des latenten Bildes im elektrischen Felde. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. S. 261.
34) K. Hecht, Zum Mechanismus des lichtelektrischen Primärstromes in isolierenden Kristallen. Zeitschr. f. Phys. **77**, 235.
35) R. Hilsch und R. W. Pohl, Vergleich des photographischen Elementarprozesses in Alkali- und Silbersalzen. Zeitschr. f. Phys. **77**, 421.
36) R. W. Pohl, Drei physikalische Versuche. Naturwiss. **20**, 932.
37) K. Korth, Über das Reflexionsvermögen des *LiF* im Ultraroten. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. S. 576, 1932.

1933

38) R. W. Pohl, Das latente photographische Bild. Naturwiss. **21**, 261.
39) R. Hilsch und R. W. Pohl, Eine neue Lichtabsorption in Alkalihalogenidkristallen. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. S. 322.
40) E. Miescher, Zur optischen Mengenbestimmung photochemischer Reaktionsprodukte. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. S. 329.
41) K. Korth, Dispersionsmessungen an Kaliumbromid und Kaliumjodid im Ultraroten. Zeitschrift f. Phys. **84**, 677.
42) E. Mollwo, Über die Farbzentren der Alkalihalogenidkristalle. Zeitschr. f. Phys. **85**, 56.
43) W. Lehfeldt, Über die elektrische Leitfähigkeit von Einkristallen. Zeitschr. f. Phys. **85**, 717.
44) O. Stasiw, Zur elektrischen Wanderungsgeschwindigkeit der Farbzentren in Alkalihalogenidkristallen. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. S. 387.
45) M. Blau, Eine neue Fremdabsorption in Alkalihalogenidkristallen. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. S. 401.
46) R. Hilsch und R. W. Pohl, Zur Photochemie der Alkalihalogenidkristalle. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. S. 406.
47) R. Hilsch und R. W. Pohl, Zur Elektronenleitung in Alkalihalogenidkristallen. 1. Teil: Stationäre Ströme. Zeitschr. f. Phys. **87**, 78.

1934

48) R. W. Pohl, Zur Elektronenleitung in Kristallen. Physik. Zeitschr. **35**, 107.
49) G. Bauer, Absolutwerte der optischen Absorptionskonstanten von Alkalihalogenidkristallen im Gebiet ihrer ultravioletten Eigenfrequenzen. Ann. Phys. (5) **19**, 434.
50) A. Smakula, Zur Wanderungsgeschwindigkeit der Elektronen in Alkalihalogenidkristallen. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. (N. F.), Phys. **1**, 55.
51) E. Mollwo und W. Roos, Zur Messung der Zahl der Farbzentren in Kristallen. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl (N. F.), Phys. **1**, 107.
52) R. Hilsch und R. W. Pohl, Zum photochemischen Elementarprozeß in Alkalihalogenidkristallen. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. (N. F.), Phys. **1**, 115.
53) A. Kublitzky, Einige optische Konstanten von Alkalihalogenidkristallen. Ann. Phys. (5) **20**, 794.
54) R. W. Pohl, Zum Mechanismus der Elektrizitätsleitung. Zeitschr f. Metallkde. **26**, 217.
55) A. D. v. Lüpke, Über Sensibilisierung der photochemischen Wirkung in Alkalihalogenidkristallen. Ann. Phys. (5) **21**, 1.

1935

56) O. Stasiw, Über die Wanderungsgeschwindigkeit der Kationen in Alkalihalogenidkristallen. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. (N. F.), Phys. **1**, 147.
57) O. Stasiw, Thermoelektrische Spannungen in Salzkristallen mit Farbzentren. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. (N. F.), Phys. **1**, 199.
58) E. Mollwo, Die Absorptionsspektra von Natrium und Kalium in der Schmelze ihrer Halogensalze. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. (N. F.), Phys. **1**, 203.
59) R. Hilsch und R. W. Pohl, Die Quantenausbeute bei der Bildung von Farbzentren bei *KBr*-Kristallen. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. (N. F.), Phys. **1**, 209.
60) R. W. Pohl, Über die Farbzentren der Alkalihalogenidkristalle. Kolloid-Zeitschr. **71**, 257.
61) E. Mollwo, Sichtbare Elektronenersatzleitung in Alkalijodidkristallen. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. (N. F.), Phys. **1**, 215.
62) K. Korth, Ultrarote Absorptionsspektra photochemisch sensibilisierter Alkalihalogenidkristalle. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. (N. F.), Phys. **1**, 221.
63) R. W. Pohl, Elektronenleitung in Alkalihalogenidkristallen. Zeitschr. f. techn. Phys. **16**, 338.
64) R. Hilsch, Thermische Bildung von Farbzentren und deren Lebensdauer. Zeitschr. f. techn. Phys. **16**, 341.
65) O. Stasiw, Die thermische Diffusion der Farbzentren. Zeitschr. f. techn. Phys. **16**, 343.
66) E. Mollwo, Elektrizitätsleitung in Schmelzen von Alkalisalzen mit einem stöchiometrischen Überschuß von Alkalimetall. Zeitschr. f. techn. Phys. **16**, 346.

1936

67) R. Hilsch, Die Ergebnisse physikalischer Untersuchungen an Alkalihalogenidkristallen. Zeitschr. f. angew. Chem. **49**, 69.
68) R. W. Pohl, Elektronenleitung in Kristallen. Umschau, H. 5.
69) O. Stasiw, Zur Bindung von überschüssigem Kalium in Kaliumhalogenidkristallen. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. (N. F.), Phys. **2**, 1.
70) W. Thiele, Zur Kenntnis des lichtelektrischen Primärstromes in *NaCl*-Kristallen. Ann. Phys. (5) **25**, 561.
71) R. W. Pohl, Einige Grundlagen der Elektrizitätsleitung und der Stromquellen. Elektrotechn. Zeitschr. **57**, 321.
72) G. Glaser und W. Lehfeldt, Der lichtelektrische Primärstrom in Alkalihalogenidkristallen in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Konzentration der Farbzentren Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. (N. F.), Phys. **2**, 91

73) G. Glaser, Weitere Versuche zum Einfluß der Temperatur auf die lichtelektrischen Primärströme in *KBr*- und *KCl*-Kristallen. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. (N. F.), Phys. **2**, 109.
74) O. Stasiw, Die thermische Diffusion der Farbzentren in *KCl*-Kristallen bei verschiedenen Konzentrationen. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. (N. F.), Phys. **2**, 131.
75) F. G. Kleinschrod, Zur Messung der Zahl der Farbzentren in *KCl*-Kristallen. Ann. Phys. (5) **27**, 97.
76) G. Glaser, Elektrische Beobachtungen bei der optischen Bildung und Rückbildung von Farbzentren in *KBr*- und *KCl*-Kristallen. Ann. Phys. (5) **27**, 217.
77) A. Naumann, Der lichtelektrische Primärstrom in farbzentrenhaltigen *KBr*-Kristallen im elektrischen Wechselfeld. Ann. Phys. (5) **27**, 233.
78) R. Hilsch und R. W. Pohl, Über die Natur der U-Zentren in Alkalihalogenidkristallen. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. (N. F.), Phys. **2**, 139.

1937

79) H. W. Hohls, Über Dispersion und Absorption von Lithiumfluorid und Natriumfluorid im Ultraroten. Ann. Phys. (5) **29**, 433.
80) H. Rögener, Über Entstehung und Beweglichkeit von Farbzentren in Alkalihalogenidkristallen. Ann. Phys. (5) **29**, 386.
81) R. W. Pohl, Über den Einfluß der Temperatur auf den lichtelektrischen Primärstrom in Kristallen. Ann. Phys. (5) **29**, 239.
82) G. Schaitberger, Zur Quantenausbeute bei der Bildung von Farbzentren in *NaCl*- und *KCl*-Kristallen. Gött. Nachr., Math.-phys. Kl. (N. F.), Phys. **2**, 181.
83) E. Mollwo, Über Elektronenersatzleitung und Halogenüberschuß in Alkalihalogenidkristallen. Ann. Phys. (5) **29**, 394.
84) R. Hilsch, Über die Diffusion und Reaktion von Wasserstoff in *KBr*-Kristallen. Ann. Phys. (5) **29**, 407.
85) G. Glaser, Über den Einfluß der Temperatur auf die lichtelektrischen Primärströme in Alkalihalogenidkristallen. Gött. Nachr., Math. phys. Kl. (N. F.), Phys. im Druck.
86) H. Pick, Über die Erregung der Farbzentren in Alkalihalogenidkristallen. Ann. Phys. (Erscheint demnächst.)
87) R. W. Pohl, Photochemische Vorgänge in Kristallen in ihrer Bedeutung für die Photographie. Abh. d. Gött. Ges. d. Wiss., Math.-phys. Kl. III. Folge, H. 18, S. 71.

Göttingen, Erstes Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 22. August 1937)

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Winterhalbjahr 1937/38

Technische Hochschule Darmstadt. **Rau**: Experimentalphysik unter besonderer Berücksichtigung der technischen Anwendungen: Mechanik der festen, flüssigen und gasförmigen Körper, Wärme, Schwingungslehre, einschließlich Akustik, Geometrische Optik, Farbenlehre, Wellenlehre des Lichtes, 5; Physikalische Übungen, 3 Nachmittage, für Fortgeschrittene, 2 Tage; Ausgewählte Kapitel aus der Physik, 1; Physikalisches Seminar, 1; Selbständige Arbeiten aus dem Gebiete der Physik, nach Vereinbarung; Werkstattkurs, 3; Physikalisches Kolloquium (mit Scherzer und Vieweg), 1 *g*. — **Vieweg**: Technische Physik mit physikalischer Meßkunde: Ausgewählte Kapitel aus Wärmelehre und Optik, 3; Physik der Kunststoffe, 1; Übungen in technischer Physik, 6; Arbeiten in technischer Physik für Fortgeschrittene, 12; Selbständige Arbeiten in technischer Physik, nach Vereinbarung; Seminar über Fragen der technischen Physik, 1. — **Scherzer**: Elektrodynamik, 3, Übungen, 2; Eigenwertprobleme in Physik und Technik, 2; Theoretisch-physikalisches Kolloquium (mit Finkelnburg), 1 *g*; Ausgewählte Fragen der Quantentheorie, 1; Anleitung zu selbständigen theoretisch-physikalischen Arbeiten, nach Vereinbarung. — **Stintzing**: Röntgentechnik I, 2, Übungen, 1; Röntgenpraktikum I, 3, II, 6; Selbständige Arbeiten auf dem Röntgengebiete, tägl.; Röntgenseminar, 2 *g*; Wissenschaftliche Grundlagen und technische Anwendungen der Photographie, 1; Photographisches Praktikum, 3. — **Finkelnburg**: Technische Spektroskopie: Apparate und Methoden der qualitativen und quantitativen Spektralanalyse, 1; Das physikalische Weltbild, 1. — **Reutlinger**: Geophysik I: Schweremessung, Seismik, 1, Übungen, 1; Ausgewählte Kapitel aus der Geophysik, 2; Meßmethoden und Meßgeräte mechanischer Schwingungen, 2, Übungen in mechanischer Schwingungsmeßtechnik, 3; Selbständige Arbeiten in Schwingungsmeßtechnik und Apparatebau, nach Vereinbarung; Apparatebau und Bauelemente der feinmechanischen Konstruktion, 1, Übungen, 1; Kolloquium in Apparatebau, 1 *g*. — **N. N.**: Allgemeine Flugmeteorologie, 2; Theoretische Meteorologie II, 1; Allgemeine Meteorologie, 2; Flugmeteorologisches Praktikum, Meßflüge, wetterkundliche Übungen, 2; Flugmeteorologisches Kolloquium, 2; Wetterdienstübungen, 4. — **Bramesfeld**: Maschinenzeichnen für Flugmeteorologen, 2, Übungen, 2. —

Technische Hochschule Dresden. **Tomaschek**: Experimentalphysik II, 4; Ergebnisse der modernen Physik, 1 *g*; Physikalisches Praktikum I, 3 und 6, II, 9; Praktikum für größere physikalische Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium, 1 *g*. — **Falkenhagen**: Theoretische Physik: Wärme, 3, Übungen, 1; Größere physikalische Arbeiten, tägl. — **Wiedmann**: Korpuskularstrahlen, 1; Röntgentechnische und spektroskopische Übungen, 3 und 6; Selbständige Arbeiten im Röntgen-Laboratorium, tägl. — **Teichmann**: Die Struktur des Atoms, 2; Die Minimalprinzipe in der Physik, 1. — **Fleischer**: Die Photozelle in der Technik, 1 *g*. — **Frieser**: Grundlagen der Photographie, 2; Grundlagen der Reproduktionstechnik, 1 *g*; Reproduktionstechnisches Praktikum, 2; Kolloquium über neuere Forschungen auf dem Gebiete der wissenschaft-

lichen Photographie, 2 g; Photographisches Praktikum für Anfänger, 4, für Fortgeschrittene, 4; Selbständige Arbeiten im Photographischen Institut, 2, 4, 8, 12, halb- und ganztägig. — **Klughardt:** Die photographischen Objektive, 2; Die Mikroskope, 1, Praktische Ergänzungen, 1. — **Joachim:** Anwendung der Kinematographie in Wissenschaft und Technik, 1 g. — **König:** Klimatologie, 1; Übungen im Zeichnen und Gebrauch von Wetterkarten, 2. — **Günther:** Geschichte des mathematisch-physikalischen Unterrichts, Geschichte der Schulmathematik und Schulphysik, 2 g; Mathematisch-physikalische Unterrichtslehre, 2 g. —

Universität Greifswald. **Krüger:** Experimentalphysik I: Mechanik, Akustik, Wärme, 4; Physikalisches Praktikum für Naturwissenschaftler, 6, für Mediziner und Pharmazeuten, 2; Praktikum der angewandten Elektrizitätslehre, 3; Anleitung zu selbständigen physikalischen Untersuchungen, tägl.; Besprechung neuerer physikalischer Arbeiten (Kolloquium, mit Reinkober), $1^1/_2$ g. — **Seeliger:** Kursvorlesung V: Kritische Theorien, 3, Übungen 14tägig; Seminar für Fortgeschrittene: Strukturanalyse durch Röntgenstrahlen, 14tägig, 2 g; Anleitung zu selbständigen Arbeiten, tägl. — **Reinkober:** Ausgewählte Kapitel aus der Atomphysik, 1; Physikalische Grundlagen der Luftmessung, 1; Physikalische Maßeinheiten und Meßmethoden II: Elektrizität und Optik, 1; Seminaristische Übungen zur Physik, 2; Physikalisches Handfertigkeitspraktikum, 3. — **Green:** Englisch für Physiker, 1. —

Technische Hochschule Karlsruhe. **Bühl:** Experimentalphysik: Optik, Elektrizitätslehre, 3; Höhere Experimentalphysik, 2; Physikalisches Laboratorium, 6, für Elektroingenieure, 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten im physikalischen Institut (mit Wolf), nach Vereinbarung; Physikalisches Kolloquium (mit Wolf), 1 g. — **Wolf:** Theoretische Physik: Kontinuumstheorie elektrischer und optischer Erscheinungen, 4; Physik der Atomkerne, 1; Zeitschriften-Kolloquium, 1; Theoretisch-physikalisches Seminar, 1 g. — **Volkmann:** Molekülstruktur, 2; Physikalische Meßkunde, 1. — **Quade:** Theorie der Wechselströme: Ortskurven und Mehrphasensysteme, mit Übungen, 3. — **Peppler:** Allgemeine Meteorologie: Energiequellen, Temperatur, Luftdruck, Wasserdampf, 3; Klimakunde, 2 g; Meteorologische Übungen, 2; Grundlagen der Meteorologie, 2 g. — **Collatz:** Angewandte Mathematik: Numerische Methoden, 2. —

Technische Hochschule München. **Zenneck:** Experimentalphysik II: Optik, Magnetostatik, Elektrostatik, Elektrische Ströme, Elektromagnetisches Feld, Elektromagnetische Schwingungen, Ionen und Elektronen, Elektrooptik, 4; Ausgewählte Kapitel aus der Experimentalphysik, 1; Physikalisches Praktikum, 4 oder 8, für Fortgeschrittene (mit v. Angerer), halbtägig; Wissenschaftliche Arbeiten (mit Goubau), ganztägig. — **Frank:** Experimentalphysik I: Mechanik, Wärme, Elektrizität I, 4; Angewandte Physik einschließlich Elektrotechnik I, 1, Übungen, 2; Physikalische Übungen für Landwirte, 2; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten aus Physik, tägl. — **Meißner:** Technische Physik IV: Ausgewählte Kapitel aus dem Gesamtgebiet, 3; Technisch-physikalisches Praktikum, 4; Anleitung zur Ausführung wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiet der technischen Physik, tägl. — **Amman:** Kinematographie I, 1. — **v. Angerer:** Experimentalphysik für Fortgeschrittene I: Mechanik, Hydrodynamik, Akustik, Physik der Kolloide, 2. — **Goubau:** Mathematische Behandlung ausgewählter physikalischer Probleme, mit Übungen, 1. — **Huber:** Meteorologie und Klimatologie, 2; Meteorologisches Seminar, 1. —

Technische Hochschule Stuttgart. **N. N.:** Experimentalphysik II, 4; Physikalisches Praktikum für Anfänger, 3–6, für Fortgeschrittene, 6; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten, tägl.; Physikalisches Kolloquium (mit Glocker, Lenz, Hönl und Hückel), $1^1/_2$. — **Kramer:** Praktikum für wissenschaftliche Photographie, 3. — **Hückel:** Theoretische Physik III: Elektrizität und Magnetismus, 4, Übungen (mit Hönl), 3; Statistische Physik: Kinetische Theorie der Wärme, 2; Seminar über Atomphysik: Aufbau der Atomkerne (mit Hönl), 2. — **Hönl:** Mechanik, 3. — **Glocker:** Röntgentechnik, 2; Röntgenpraktikum für Anfänger, 3, für Fortgeschrittene (mit Dehlinger), 3; Anleitung zu wissenschaftlichen Arbeiten im Röntgenlaboratorium (mit Dehlinger), tägl.; Übungen zur Materialprüfung mittels Röntgenstrahlen (mit Dehlinger), 3. — **Dehlinger:** Aufbau und Technologie kristalliner Stoffe: Metallphysik, 2; Versuchstechnik für Physiker (mit Lenz), 2. — **Reiher:** Technisch-physikalische Meßmethoden I, 2; Schall- und Erschütterungstechnik: Sondergebiete der Technischen Physik, 2, Übungen, 3; Technisch-physikalisches Seminar (Unterstufe), 2 g, Oberstufe, 2 g; Anleitung zur Durchführung wissenschaftlicher Arbeiten auf dem Gebiete der Technischen Physik, tägl. —

Von nachstehenden Hochschulen waren die Vorlesungsverzeichnisse nicht zu erlangen: Universität Göttingen, Universität Kiel, Universität Königsberg, Universität Tübingen.

BESPRECHUNGEN

Sämtliche in diesem Heft besprochenen oder vom Verlag angezeigten Bücher sind in allen deutschen Buchhandlungen zu erhalten

Der neue Brockhaus. Allbuch in vier Bänden und einem Atlas. Bd. II: F—K. S. 1—783. Leipzig 1937. F. A. Brockhaus. RM 10.—.

Die allgemeine Einrichtung des Lexikons ist bei der Besprechung des 1. Bandes (diese Zeitschrift **38**, 126, 1937) beschrieben worden. Es konnte dort gesagt werden, daß die Lösung der Aufgabe, die Physik im Rahmen eines Lexikons von mittlerem Umfang darzustellen, geglückt ist. Wir können auch beim 2. Band wieder hervorheben, daß alle Stichworte, die man erwarten kann, aufgeführt sind, daß die Darstellung allgemeinverständlich und modern ist; wiederum ist auch die Wahl der

Abbildungen und Literaturhinweise glücklich. Bei der großen Zahl physikalischer Begriffe, die F bis K umschließt, können kleine Schönheitsfehler (z. B. die Definition von Dyn ist nicht korrekt; es fehlt ein den knappen Text erläuterndes Feinstrukturbild bei den Kristallen; Helium wird zum überwiegenden Teil aus Erdgasquellen gewonnen, nicht, wie angegeben, aus Monazitsand) den Gesamteindruck nicht stören, daß der vorliegende Band die Erwartungen, die man auf Grund des ersten an ihn geknüpft hatte, voll erfüllt hat.

L. Bewilogua.

E. Schmidt, Einführung in die technische Thermodynamik. Gr.-8°. VIII und 314 S. Mit 182 Abb. im Text und 2 Dampftafeln. Berlin 1936. J. Springer. Geb. RM 15.—.

Während dem Studierenden der Physik, insbesondere auch der technischen Physik, auch an der Universität in der Elektrizitätslehre leicht genügend technisches Anschauungsmaterial zur Belebung der theoretischen Grundlagen geliefert werden kann, z. B. an Hand kleinerer elektrischer Maschinen, ist dies im Gebiet der Wärmelehre mit Schwierigkeiten verbunden. Um so wichtiger ist, daß die theoretischen Vorlesungen durch Hinweise auf die in Betracht kommenden technischen Probleme ergänzt werden. Die hier für den Studierenden zur Verfügung stehende Literatur ist — wenn man von den speziellen technischen Lehrbüchern absieht, bei denen häufig die genügende Verbindung mit den physikalischen Grundlagen fehlt — recht knapp bemessen. Jahrzehntelang kam hier, auch für den Ingenieur, im wesentlichen nur das Lehrbuch von Schüle in Betracht. Es war jedoch recht wenig systematisch aufgebaut und befriedigte dadurch den Physiker nur in geringem Grade.

Von diesen Gesichtspunkten aus ist es außerordentlich erfreulich, daß aus der Feder von E. Schmidt, der die physikalische wie die technische Seite der Thermodynamik beherrscht, eine neue „Einführung in die technische Thermodynamik" erschienen ist, die für den Physiker wie für den Ingenieur gleich geeignet ist. In durchaus systematischem Aufbau gliedert sich das lehrbuchartig geschriebene Werk folgendermaßen: Temperatur und Wärmemenge; Erster Hauptsatz der Wärmelehre; Der thermodynamische Zustand eines Körpers; Das vollkommene Gas; Kreisprozesse; Der zweite Hauptsatz der Wärmelehre; Anwendung der Gasgesetze und der beiden Hauptsätze auf Gasmaschinen; Die Eigenschaften der Dämpfe; Das Erstarren und der feste Zustand; Anwendungen auf die Dampfmaschine; Zustandsgleichungen von Dämpfen; Strömende Bewegung von Gasen und Dämpfen; Die Verbrennungserscheinungen; Die Grundbegriffe der Wärmeübertragung; Die Wärmeübertragung durch Strahlung; Anhang: Dampftabellen und Tafeln (Molliertafel des Wasserdampfes und des Ammoniaks).

Mit besonderer Sorgfalt ist der zweite Hauptsatz behandelt. Über die Thermodynamik im engeren Sinne hinaus führen die beiden letzten Kapitel, von denen insbesondere die Einführung in die moderne Behandlung der konvektiven Wärmeübertragung hervorgehoben sei. Das ganze Buch ist durchflochten von technischen Anwendungen, die das sonst leicht etwas abstrakte Gebäude der Thermodynamik außerordentlich beleben. Hierzu tragen ferner bei eine große Anzahl sehr geschickt gestellter Aufgaben aus allen möglichen Gebieten.

Wer irgend an der technischen Wärmelehre interessiert ist, dem muß dieses systematische und moderne Werk in erster Linie empfohlen werden.

L. Schiller.

NACHRICHTEN

Die Gesellschaft für Zeitmeßkunde und Uhrentechnik E.V., in Berlin SW 63, Neuenburger Straße 8, erteilt für 1937 einen Preis in Höhe von 750 RM an Ingenieur E. Treusein, Hamburg, für die Arbeit „Die Verwendung der Zeitwaage in Verbindung mit einer neuen Zeitnormale zur Prüfung von Präzisionsuhren auf der Deutschen Seewarte".

Die Bedingungen für den Wissenschaftlichen Wettbewerb 1938 werden von der Gesellschaft mitgeteilt. Nähere Auskunft erteilt der Obmann des wissenschaftlichen Ausschusses, Oberreg.-Rat Dr. A. Repoold, Hamburg 3, Deutsche Seewarte.

Auszeichnungen auf der Weltausstellung Paris 1937: Die Askania-Werke in Berlin-Friedenau erhielten einen Grand Prix und zwei Goldmedaillen.

Neues Normblatt „Wärmeübertragung". Der Ausschuß für Einheiten und Formelgrößen (AEF) hat das Normblatt [1]) Din 1341 „Wärmeübertragung" herausgegeben. Es werden darin die Grundbegriffe Wärmeleitfähigkeit, Temperaturleitfähigkeit, Wärmeübergangszahl, Wärmedurchgangszahl, Wärmewiderstand und Wärmeübergangswiderstand festgelegt, ferner zu jedem Grundbegriff das zugehörige Formelzeichen. Für die verschiedenen Einheiten sind Umrechnungstafeln gegeben. Im zweiten Abschnitt des Blattes werden die Kennzahlen für den Wärmeübergang von Reynolds, Péclet, Prandtl, Grashof und Nußelt behandelt.

[1]) Beuth-Verlag, Berlin SW 19.

Habilitiert: An der Technischen Hochschule Berlin Dr. habil. Edgar Kutzscher für Strahlungsphysik, an der Universität Göttingen Dr. Hans Rohrbach für Mathematik, an der Universität Tübingen Dr. Hans Fesefeldt für Physik.

Ernannt: Der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Stuttgart Dr. Erich Hückel kommissarisch zum a. o. Professor für theoretische Physik an der Universität Marburg, der a. o. Professor an der Technischen Hochschule Berlin Dr.-Ing. Robert Brüderlink zum ord. Professor für praktische Elektrotechnik an der Technischen Hochschule Aachen, der a. o. Professor an der Universität Frankfurt a. M. Dr. Ratje Mügge zum Observator am Meteorologischen Institut an derselben Hochschule, der Dozent Dr. Ernst Lanz an der Technischen Hochschule Stuttgart zur Vertretung des Fachs Experimentalphysik, der a. o. Professor an der Universität Kiel Dr. Kurt Alder zum a. o. Professor für organische Chemie an der Universität Köln.

In den Ruhestand: Der ord. Professor der physikalischen Chemie an der Universität Padova Dr. Arturo Miolati.

Gestorben: Der ord. Professor für Physik und Rektor der Universität Aarhus Dr. Erik Buch-Andersen.

Verantwortlicher Schriftleiter: Professor Dr. Dr. h. c. P. Debye, Berlin. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: A. Plohmann, Leipzig. — Verlag S. Hirzel, Leipzig C 1, Königstr. 2. — Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig. — D. A. 1330. IV. Vj. 1937. — Zur Zeit gilt Anzeigenpreisliste 3. — Printed in Germany